



Estudio cinético de degradación térmica de poliuretanos mediante análisis termogravimétrico (TGA)

Autor: Fernando Barbadillo Jove

Tesis de doctoral UDC / Año 2015

Directores: Ramón Pedro Artiaga Díaz

José Luis Mier Buenhombre

Departamento Ingeniería Industrial II





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

SOLICITUDE DE AUTORIZACIÓN PARA A DEFENSA DA TESE DE DOUTORAMENTO

Doutorando	Fernando Barbadillo Jove		
Enderezo (rúa, número, piso...)	c/ Prior nº 9, 3ºA		
Localidade	Ferrol	Código postal	15404
Enderezo electrónico	fernando.barbadillo@udc.es	Teléfono	981322716

SOLICITA ao Departamento ENXEÑARÍA INDUSTRIAL II responsable do programa 00026 ENXEÑARÍA INDUSTRIAL autorización para a defensa da tese de doutoramento:

Título	<i>Estudio cinético de degradación térmica de poliuretanos mediante análisis termogravimétrico (TGA)</i>		
	Artiaga Díaz, Ramón Pedro		
Director/es	Mier Buenhombre, José Luis		
Tese inscrita no programa de doutoramento dende o curso académico 2002			
Opta ao Doutoramento Internacional? No			
Idioma/s da lectura	Castellano	Idioma/s do manuscrito	Castellano
PROGRAMA DE DOUTORAMENTO REALIZADO:			
Denominación	00026 Enxeñaría Industrial		
Departamento	Enxeñería Industrial II		
Universidade	A Coruña		
Orden reguladora	RD 185/1985 <input type="checkbox"/>	RD 778/1998 <input checked="" type="checkbox"/>	RD 1393/2007 <input type="checkbox"/>
Curso acad. de inicio	2002/3	Curso acad. final	2014/5
Data obtención DEA		2001	

En Ferrol a 14 de Xaneiro de 2015

Asinado: Fernando Barbadillo Jove

Sr Director do Departamento Enxeñaría Industrial II

ACOMPÁÑASE A SEGUINTE DOCUMENTACIÓN:

- ☐ Un exemplar da tese en soporte papel asinado polo director/a ou directores e, de ser o caso, polo titor/a da tese e polo doutorando/a.
- ☐ Un exemplar da tese en formato electrónico (PDF).
- ☐ Anexo I: Declaración de que a copia electrónica da tese é copia fidedigna da copia en papel.
- ☐ Declaración do autor/a da tese de doutoramento para o depósito no Repositorio Institucional da UDC (RUC).
- ☐ Autorización do/a/s directores/as da tese da presentación para depósito.
- ☐ Unha proposta da composición do tribunal que xulgará a tese.
- ☐ Informe de idoneidade de cada membro da proposta de tribunal.
- ☐ Aceptación expresa dos membros do tribunal proposto.

Doutoramento Internacional:

- ☐ Autorización do/s director/es de tese para realizar as estadias fóra de España
- ☐ Autorización do Consello de Departamento / Comisión Académica do Programa para realizar as estadias fóra de España.
- ☐ Certificado **orixinal** de cada estadia fóra de España nun centro de ensino superior ou investigación.
- ☐ Informe de idoneidade de **dous expertos doutores** pertencentes a algunha institución de ensino superior ou instituto de investigación de fóra de España.
- ☐ Informe **orixinal** da tese de doutoramento de dous doutores/externos.

Redacción da tese de doutoramento nunha lingua distinta do galego ou do castelán:

- ☐ Anexo, incluído no propio volume da tese, contendo un resumo de, polo menos, tres mil palabras en galego e en castelán.

Tese por compendio de publicacións:

- ☐ Informe do/s Director/es da tese onde se especifique a idoneidade da presentación da tese baixo esta modalidade.
- ☐ Aceptación por escrito dos/as coautores non doutores para a presentación dos traballos como parte doutra tese de doutoramento e renuncia para presentar este traballo como parte doutra tese de doutoramento.
- ☐ Aceptación por escrito dos coautores doutores para que o/a doutorando/a presente o traballo como parte da tese.

Resumen

En este trabajo se realiza un estudio cinético de la degradación térmica de dos tipos de poliuretanos (poliéster uretano y poliéter uretano), mediante termogravimetría en régimen dinámico, en atmósferas inerte y oxidante. En primer lugar, se estudia la influencia de factores como la velocidad de calentamiento, masa inicial de muestra y naturaleza del crisol. Posteriormente, se realiza una comparación entre diversos métodos cinéticos existentes en la bibliografía: diferenciales (regresión lineal múltiple, Freeman y Carroll), isoconversionales (Ozawa, Kissinger y Friedman) e integración numérica (Runge-Kutta). No se ha encontrado ningún método que claramente pueda reproducir los datos experimentales en detrimento de los otros.

Por otra parte, Naya, ha propuesto que una curva descomposición térmica se puede expresar como suma de funciones logísticas. Con el fin de comprobar si existe alguna relación entre los coeficientes de estas funciones y las variables experimentales, cada curva TG se ha ajustado a una suma de cinco logísticas. Se ha observado que la utilización de estas funciones es un método de suavizado que permite una gran aproximación a los datos experimentales, pero no se ha encontrado ninguna relación entre sus coeficientes y las condiciones experimentales.

Por último, señalar que se han realizado ensayos isotermos con objeto de complementar los datos de los ensayos dinámicos.

Resumo

Neste traballo realízase un estudo cinético da degradación térmica de dous tipos de poliuretanos (poliéster uretano e poliéter uretano), mediante termogravimetría en réxime dinámico, en atmosferas inerte e oxidante. En primeiro lugar, estúdase a influencia de factores como a velocidade de quentamento, masa inicial de mostra e natureza do crisol. Posteriormente, realízase unha comparación entre diversos métodos cinéticos existentes na bibliografía: diferenciais (regresión lineal múltiple, Freeman e Carroll), isoconversionais (Ozawa, Kissinger e Friedman) e integración numérica (Runge-Kutta). Non se encontrou ningún método que claramente poida reproducir os datos experimentais en detrimento dos outros.

Por outra parte, Naya, propuxo que unha curva descomposición térmica pódese expresar como suma de funcións loxísticas. Co fin de comprobar se existe algunha relación entre os coeficientes destas funcións e as variables experimentais, cada curva TG axustouse a unha suma de cinco loxísticas. Observouse que a utilización destas funcións é un método de suavizado que permite unha grande aproximación aos datos experimentais, pero non se encontrou ningunha relación entre os seus coeficientes e as condicións experimentais.

Por último, sinalar que se realizaron ensaios isotermos co obxecto de complementar os datos dos ensaios dinámicos.

Abstract

In this work a kinetic study of thermal degradation of two classes of polyurethanes (polyester urethane and polyether urethane) using dynamic thermogravimetry in inert atmospheres and oxidant was used. First, the influence of some factors like heating rate, initial mass of sample and nature of the crucible was studied. Later, a comparison between diverse kinetic methods was done: differential (multiple lineal regression and Freeman and Carroll) isoconventional (Ozawa, Kissinger and Friedman) and numerical integration (Runge-Kutta). It is found that there is not a method that clearly can be applied to reproduce the experimental data better than others.

On the other hand, Naya proposed that a thermal decomposition curve may be expressed as an addition of logistical functions. To check if there is any relation between the coefficients of these logistical equations and the experimental variables, each TG curve has been adjusted to an addition of five logistical functions. It has been observed that the use of this method allows a great approximation between the curve and the experimental data, but there is not any relation between the coefficients of the logistical equations (which fits very well with the TG curves) and the experimental conditions.

Finally, isothermal tests were accomplished to complement the dynamic test data.

Abreviaturas

Símbolo	Descripción
A	Factor de frecuencia (o preexponencial), ecuación de Arrhenius
α	Avance (o grado) de reacción
β	Velocidad de calentamiento
c, d, w	Coefficientes ecuaciones logísticas
E _a	Energía de activación
k	Constante de velocidad, ecuación de Arrhenius
L1...L5	Referencia a las componentes logísticas
m, n, p	Exponentes de las funciones que dependen de la masa (o α)
n	Exponente de funciones de la masa (α), en particular orden de reacción
PUR	Poliuretano según UNE-EN ISO 1043-1:2002
PURS	Poliéster uretano (abreviatura usada sólo en este trabajo)
PURE	Poliéter uretano (abreviatura usada sólo en este trabajo)
r	Coefficiente de correlación
R	Constante de los gases (8,3144 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
t	Tiempo
T	Temperatura (°C o K)
w	Masa de la muestra en un instante, o coefficiente ecuaciones logísticas
w _o	Masa inicial de la muestra
w _∞	Masa final de la muestra
z	Factor de conversión

1 Introducción

Según las normas UNE [AENOR ISO 14896:2009] un poliuretano es un polímero preparado mediante la reacción de un di- o poliisocianato orgánico con compuestos que contengan dos o más grupos hidroxilo. Los poliuretanos pueden ser termoestables, termoplásticos, rígidos o blandos y flexibles, celulares o no celulares. La abreviatura aconsejada es PUR [AENOR ISO 1043-1:2011].

1.1 Historia

Los poliuretanos son una amplia familia de polímeros sintetizados por primera vez por Bayer en 1937 en los laboratorios IG Farben en Leverkusen (Alemania) quien diez años más tarde presentó dos formulaciones de poliuretanos, *Igamid* para plásticos y *Perlón* para fibras sintéticas. En el año 1938 se concede en Estados Unidos a Rinde, colega de Otto Bayer, la primera patente en poliuretanos en la cual se muestra la reacción entre un diisocianato (el 1,8 octanodiisocianato) y el 1-4 butanodiol. Sin embargo, desde el punto de vista comercial, no hubo poliuretanos disponibles hasta mediados de la década de los cincuenta del siglo XX con la producción de espumas de poliuretano basadas en el toluendiisocianato (TDI) y polioles de poliéster, y la fabricación de fibras lineales a partir del hexametildiisocianato (HDI) y 1,4-butanodiol. En el año 1956 la empresa DuPont comercializó el primer polieter poliol: el poli(tetrametilen-eter)glicol por polimerización del tetrahidrofurano.

En el año 1960 se produjeron más de 45.000 toneladas de espuma de poliuretano. En el transcurso de esa década, la disponibilidad de haloalcanos como agentes espumantes, de polieter polioles más baratos y metilen-difenil-diisocianato (MDI) trajeron consigo el desarrollo de espumas de poliuretano rígidas utilizadas como materiales aislantes de gran efectividad. Estas espumas ofrecen una mayor estabilidad térmica y mejor comportamiento al fuego que las espumas basadas en el TDI. En el año 1967 se crearon espumas rígidas de poliisocianurato que ofrecían también una mayor estabilidad térmica e inflamabilidad que las anteriores. También durante esta década se empezaron a aplicar espumas semirrígidas de poliuretano en elementos interiores de automóviles como paneles de instrumentos y puertas. En el año 1969 la compañía Bayer mostró un coche enteramente de polímero en donde muchas de sus partes se fabricaron por un nuevo método llamado RIM (Reaction Injection

Molding). Esta técnica, muy utilizada hoy en día en la obtención de piezas de poliuretano, es similar a la inyección en molde salvo que la reacción de entrecruzamiento sucede en el mismo molde. Así, antes de la inyección del polímero, los dos componentes se mezclan para, posteriormente, reaccionar en el molde y dar lugar a un polímero termoestable. El fluido formado por los dos componentes es mucho menos viscoso que los termoplásticos fundidos, lo que facilita la fabricación de piezas o componentes grandes con geometría compleja. La adición de materiales de relleno, como mica y fibra de vidrio en el líquido a inyectar dio lugar a la técnica denominada RIM reforzado (RRIM) con la que se obtienen productos con mayor módulo de flexión y estabilidad térmica. La posterior introducción de “*mats*” de vidrio en el molde antes de la inyección de los dos componentes trajo consigo la obtención de piezas de poliuretano con mayor módulo de flexión. A esta última técnica se la denominó RIM estructural o (SRIM).

A comienzos de la década de los ochenta se utilizaron espumas flexibles microcelulares con agua como agente espumante en el moldeo de juntas para paneles y filtros de aire de la industria del automóvil. Desde entonces, el aumento de los precios de la energía y el deseo de eliminar los *plastisoles* de PVC en la industria del automóvil han aumentado considerablemente la cuota de mercado de estos productos. Además, el empleo de materias primas más caras se ha visto compensado con una importante reducción de peso en las piezas fabricadas. Hoy en día se utilizan en la fabricación de filtros de aceite para altas temperaturas poliuretanos elastómeros con altos contenidos de carga y espumas de poliuretano sin relleno.

Las espumas de poliuretano se obtienen con la adición de pequeñas cantidades de sustancias volátiles, llamadas agentes espumantes, a la mezcla de reacción del poliuretano. El 16 de septiembre de 1987 el Protocolo de Montreal [PNUMA, 2006] estableció una disminución gradual hasta la completa desaparición en el año 2010 del uso de agentes espumantes con cloro como el triclorofluorometano (CFC-11) debido a su impacto en la capa de ozono. Al final de esta década en Estados Unidos y la Unión Europea se reemplazaron estas sustancias por compuestos como el dióxido de carbono, el pentano, el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), aunque los CFC todavía seguían empleándose en los países en vías de desarrollo.

A partir del año 2004 ha aumentado el interés en la fabricación de poliuretanos utilizando polioles derivados de aceites vegetales, llamados *NOPs* (*Natural Oil Polyols*),

debido al aumento de los precios del petróleo y al uso de productos más compatibles con el medio ambiente. El único de estos aceites que, hoy en día se obtiene directamente por extracción de la planta es el aceite de ricino, todos los demás (aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, etc.,) requieren una modificación química de los aceites obtenidos de las fuentes vegetales ya que contienen dobles enlaces carbono-carbono pero no grupos hidroxilo. Uno de los mecanismos para conseguir esto es a través de la reacción de ozonólisis en donde se rompen los dobles enlaces carbono-carbono con ozono para obtener ésteres y alcoholes dependiendo de las condiciones del proceso. Otros procesos de modificación de estos aceites son la oxidación con aire y la reacción con dióxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador metálico.

Los poliuretanos son unos de los materiales poliméricos más versátiles. Su síntesis, basada en la poliadición de isocianato y polioles, permite una gran variedad inimaginable de estructuras. Se pueden usar poliisocianatos aromáticos de uno o varios anillos, aromáticos-alifáticos, alifáticos, cicloalifáticos etc., y todavía son posibles más posibilidades con isocianatos modificados o mezclas de isocianatos. En el caso de los polioles las posibilidades son todavía mayores, a partir de los dos grandes grupos: poliéteres y poliésteres. Estos se pueden preparar con distinta funcionalidad, distinta longitud de cadena o reactividad, y se pueden usar dioles o polioles de cadena corta. Si se usan compuestos con varias funciones hidroxilo y varias funciones amino el resultado son poliuretanos-poliureas. Todas estas posibilidades permiten preparar polímeros con un amplio margen de propiedades de acuerdo con las necesidades de cada caso. Por eso a veces se dice que los poliuretanos son “plásticos hechos a la medida”.

1.1.1. Aplicaciones

Las aplicaciones de los poliuretanos son muy amplias. Entre otras podemos citar:

- Sector del automóvil, transporte público (aviones, autobuses y trenes) y maquinaria agrícola: asientos, relleno cavidades, reposabrazos y reposacabezas, salpicaderos, espumas absorbentes de energía, piezas de carrocería y de seguridad para vehículos tanto interiores como exteriores, ruedas de carretillas elevadoras, filtros de aire, aislantes acústicos, selladores en juntas preformadas, volantes, palancas de cambios, techos de automóvil

(fabricados con espuma rígida, en combinación con un refuerzo de fibra y materiales decorativos), etc.

- Industria del mueble: asientos para el hogar y oficina, cojines, colchones y almohadas (los colchones viscoelásticos son de PUR). Aglomerante para corcho y madera. Elementos de decoración, imitaciones de madera.
- Industria del frío y transporte: aislantes térmicos de camiones frigoríficos, y aplicaciones domésticas e industriales. Embalajes y recipientes de transporte, rodillos y cintas transportadoras utilizadas en el transporte de minerales en canteras, ruedas para patines y camillas de hospital.
- Construcción: aislantes térmicos y acústicos, selladores, pinturas y recubrimientos. Alfombrillas aislantes para hormigón. Estructuras tipo sándwich formadas por una capa externa compacta y un núcleo interior espumado de poro abierto, que se pueden preparar en un solo paso a partir un único material consiguiendo piezas moldeadas de una gran estabilidad mecánica con pesos bajos.
- Otras industrias: alimentación e industria textil (fibras y tejidos) y del calzado (suelas para calzado de moda, deportivo y de seguridad, adhesivos), sector sanitario (catéteres) [*Alliance for the polyurethanes Industry*; 2001, ZDRAHALA, R.J; 1999], cosméticos, juguetes, resinas de moldeo para la industria eléctrica, adhesivos, tuberías. Los selladores también se utilizan en equipos eléctricos y electrónicos para evitar humedades en componentes como juntas y conmutadores, en electrodomésticos de línea blanca [ABRAHAM, G.A; 2000] [w.1 a w.5].

1.1.2. Clasificación

Los poliuretanos pueden ser termoestables, termoplásticos, rígidos o blandos y flexibles, celulares o no celulares.

Según el punto de vista que utilicemos para clasificarlo podemos agruparlos de varias formas:

- Tipológicas [ABRAHAM, G.A; 2000]
 - Espumas flexibles.
 - Espumas rígidas y semirrígidas.
 - CASE (recubrimientos, adhesivos selladores y elastómeros) (incluyen: pinturas, tintas, barnices, colas, etc.).
- Por la forma de aplicación:
 - De un componente.
 - De dos componentes.
 - En disolución.
 - Termoplásticos.

Aunque no son mutuamente excluyentes, algún poliuretano de un componente se utiliza también en disolución.

- En cuanto a la forma final del producto.
 - Espumas.
 - Films (capas finas).
 - Colas y agregantes.
 - Selladores.
 - Elastómeros.

Las espumas son con mucho los poliuretanos más usados (un 80 % en peso y más del 95 % en volumen). Estas se pueden clasificar en rígidas, flexibles, microcelulares, y podrían subdividirse por ejemplo las rígidas en bloques, placas, proyectada, de embalaje, de relleno, estructurales. Sus densidades varían desde 30 a 1000 kg/m³.

Las espumas se producen generando un gas en el seno de la reacción produciéndose, de esta manera, un aumento del volumen global cuando la presión en el interior de las

burbujas es igual a la tensión resistente de las paredes de estas. La producción de estas burbujas se realiza de dos formas:

- Proceso químico por el que se forma un gas, dióxido de carbono, como producto de reacción. Este gas se produce añadiendo agua al medio de reacción, el isocianato y agua forman un ácido carbámico inestable que se descompone dando una urea sustituida y dióxido de carbono. Se usa principalmente en espumas flexibles.
- Proceso físico en donde el gas se forma por la vaporización de un líquido inerte volátil añadido a la mezcla de reacción. Como la reacción es exotérmica, el aumento de temperatura provoca la volatilización. Durante mucho tiempo se ha usado el freón 11 (Cl_3FC), con un punto de ebullición de 23 °C, valor que se supera durante la reacción de formación del poliuretano ya que la etapa principal de su formación es exotérmica. Los problemas con la capa de ozono hacen que hoy en día se utilicen otros líquidos como el freón 134. Se usa principalmente en espumas rígidas. También se pueden obtener espumas en este proceso inyectando aire a la mezcla de reacción durante su formación.

1.2 Síntesis de poliuretanos.

Los poliuretanos se caracterizan por la presencia del enlace uretano (Figura 1) que aparece repetida varias veces, aunque no necesariamente de una forma regular.

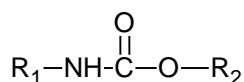


Figura 1 Enlace uretano

Además de los grupos uretanos, otros grupos funcionales como éster, éter, alofanato, urea, amida, etc., pueden formar parte de la cadena molecular. Las dos materias primas básicas para la formación de los grupos uretanos son los isocianatos y un compuesto con un grupo funcional alcohol que reaccionan entre sí para formar el enlace uretano mediante una reacción de poliadición.

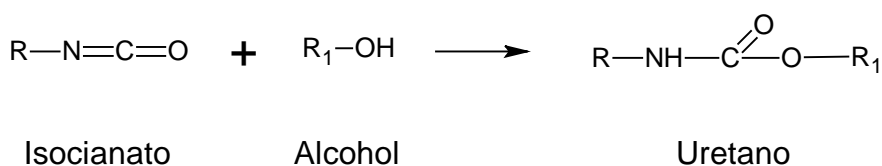


Figura 2 Reacción de formación de un uretano

En sus reacciones de formación emplean di o poliisocianatos y di o polioles (compuestos con dos o más grupos alcohol). En el caso de que se utilizaran reactivos difuncionales, el resultado sería la obtención de un poliuretano lineal. Si se utilizara al menos uno de los reactivos con una funcionalidad 3 o superior, el resultado sería la obtención de un poliuretano ramificado con estructura tridimensional. Los isocianatos, por su parte, pueden también reaccionar con otras sustancias que contengan hidrógenos móviles como agua, aminas primarias y secundarias, ácidos carboxílicos y amidas entre otros. En comparación con otros grupos, como los éster o éter, los uretano constituyen normalmente sólo una porcentaje muy pequeño de la composición total (en el caso de las espumas flexibles entre un 4 y un 6 %), por lo que en la práctica sus propiedades no se alteran significativamente por los grupos uretano.

Además de la formación de los grupos uretano puede aparecer también otros tipos de reacciones como:

- La formación de grupos alofanato a temperaturas superiores a los 100 °C en presencia de catalizadores por la reacción de los grupos uretano con el exceso de isocianato que pudiera haber.

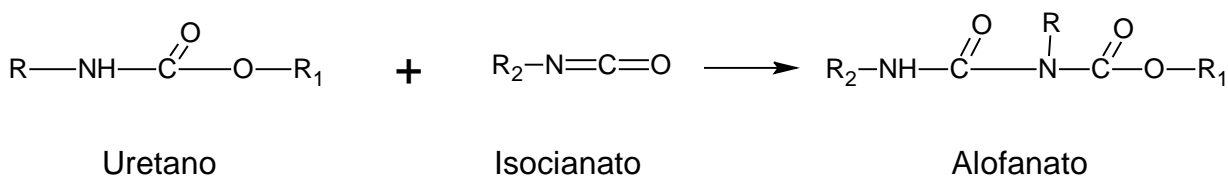


Figura 3 Reacción de formación de grupos alofanato

- La formación de grupos biuret por reacción de los grupos urea con los isocianatos.

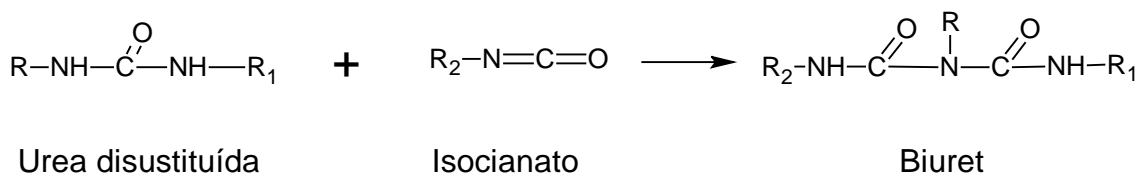


Figura 4 Reacción de formación de grupos biuret

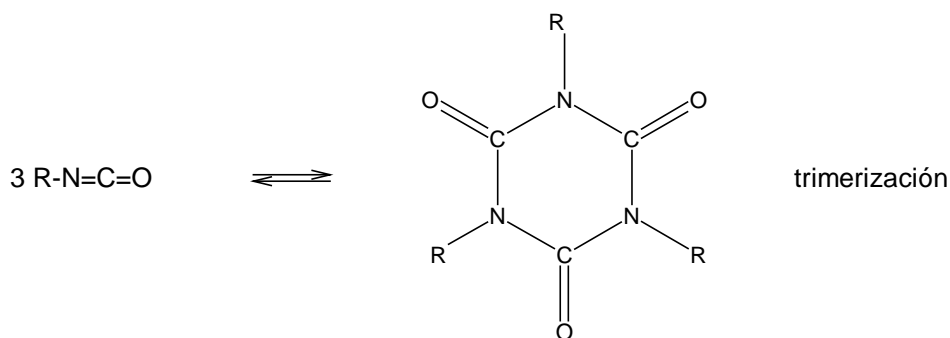


Figura 5 Trimerización anillo isocianurato

- Dimerización y trimerización de isocianatos a determinadas temperaturas en presencia de catalizadores. Los dímeros menos reactivos formados pueden reaccionar posteriormente con alcoholes o aminas dando origen a grupos alofanato y biuret respectivamente. En el caso de los trímeros se forman anillos isocianurato que pueden contribuir de manera importante al grado de ramificación de los poliuretanos(Figura 5).

En la mezcla reactiva para la obtención de poliuretanos no hay sólo poliisocianatos y polioles, sino también otros elementos necesarios para su formación y obtención de propiedades requeridas. Una mezcla reactiva típica tiene en su constitución los siguientes reactivos: poliisocianato, poliol, catalizadores, agentes expansivos o espumante, agentes nucleantes, además de otros aditivos específicos. Comercialmente los poliuretanos se producen por reacción de un poliisocianato líquido con una mezcla líquida que contiene al poliol, el catalizador y demás aditivos (agentes de entrecruzamiento, espumantes, extensores de las cadenas moleculares, surfactantes, retardadores de la llama, pigmentos y cargas). En Europa al poliisocianato líquido se llama *B-side* y a la mezcla del poliol con otros aditivos se la denomina *A-side*. En Estados Unidos la denominación es al contrario.

1.2.1 Polioles

Los dos principales tipos de polioles utilizados en la fabricación de poliuretanos son los poliéster-polioles y los poliéter-polioles. Los poliéteres se usan principalmente en la fabricación de espumas rígidas, semirrígidas y selladores, mientras que los poliésteres se emplean en la producción de elastómeros, revestimientos y fibras textiles. Tienen un intervalo de pesos moleculares de entre 400 a 5000 u (unidad de masa atómica unificada ≡

Da). Dependiendo de la longitud de su cadena molecular, las propiedades del poliuretano cambian. Si el poliol tiene una masa molecular baja, forma plásticos duros, y, si tiene alta masa molecular, va dar lugar a elastómeros flexibles. Las reactividades de los grupos hidroxilos de su cadena no es la misma. Así, los alcoholes primarios reaccionan rápidamente a temperaturas de entre 25 a 50 °C, mientras que la reactividad de los alcoholes secundarios y terciarios a la misma temperatura es 3 y 200 veces menor que los primarios.

1.2.1.1 Trioles y polioles de mayor funcionalidad.

Los trioles son polioles con tres grupos hidroxilos como, por ejemplo, la glicerina. Cuando reaccionan con un isocianato, forman polímeros entrecruzados. El grado de entrecruzamiento afecta a la rigidez del polímero. Así, cuantos más entrecruzamientos hay más rígido será el poliuretano pudiendo dar lugar a las espumas rígidas. Si lo que se pretende es obtener espumas flexibles, el grado de entrecruzamiento será muy pequeño. Los altos grados de entrecruzamiento se pueden conseguir con polioles de alta funcionalidad tales como pentoles, hexoles, etc.,.

1.2.1.2 Poliéteres.

El poliéter poliol más común es el poli(oxipropilen) glicol obtenido por polimerización alcalina del óxido de polipropileno. Si se requiere una mayor resistencia mecánica del poliuretano, se utiliza el poli(oxitetrametilen) glicol también conocido como politetra-metilen-éter glicol (PTMEG). Este compuesto se sintetiza por polimerización ácida del tetrahidrofurano. Los poliuretanos obtenidos a partir del PTMEG tienen mayor tenacidad, resistencia a la abrasión, resistencia a la hidrólisis y mejores propiedades a bajas temperaturas que los fabricados a partir de otros tipos de poliéteres glicol. Otros poliéter glicoles utilizados son el óxido de polietilen-glicol (PEO) óxido de polipropilen-glicol (PPO) y el óxido de polibutilen-glicol (PBO). También se pueden emplear poliéteres con terminaciones aminas en los cuales los grupos terminales hidroxilo han sido sustituidos por grupos amina primarios o secundarios.

1.2.1.3 Poliésteres.

Los poliésteres alifáticos lineales se utilizan en la síntesis de poliuretanos elastoméricos de alta resistencia mecánica. La resistencia térmica de estos polímeros

depende de la concentración de grupos éster en el poliéster. Un aumento de estos grupos da lugar a una menor flexibilidad a bajas temperaturas, mayor dureza y módulo de elasticidad. Por el contrario, una menor concentración de estos grupos trae consigo una mayor flexibilidad a bajas temperaturas y menor resistencia a la cizalladura. Son polianquilen-glicol ésteres como el polibutilen tereftalato, polibutilen adipato o poliésteres de caprolactona. Un poliéter poliol natural es el aceite de ricino que posee buena estabilidad hidrolítica. El aceite de ricino posee un alto contenido de ácido recinoléico, por lo que le hace apto para la fabricación de poliuretanos. Se utiliza en la producción de poliuretanos elastómeros y espumas de poliuretano flexibles utilizadas en recubrimientos.

1.2.1.4 Policarbonatos.

Se obtienen por reacciones de condensación entre el fosgeno carbonatos de alquil glicol, como el carbonato de dimetilo, con alquil glicoles como el 1,6-hexanodiol. Estas reacciones se deben controlar para asegurarse que estos policarbonatos contienen grupos hidroxilos terminales [OERTEL, G; 1994, SZYCHER, M.;1999].

1.2.2 Isocianatos.

Los isocianatos orgánicos son compuestos químicos que contienen el grupo funcional $R-N=C=O$. Se forman a partir de la amina y fosgeno ($O=CCl_2$). Son sustancias altamente reactivas que dan lugar a reacciones de adición a través del enlace $C=N$ del grupo NCO con alcoholes, ácidos carboxílicos y aminas. También se pueden formar reacciones de cicloadición con los enlaces $C=N$ y $C=O$ del grupo NCO. La razón de la alta reactividad de los isocianatos está en la baja densidad electrónica del átomo de carbono central de dicho grupo. La alta reactividad de los isocianatos también se manifiesta en la alta tendencia a reaccionar consigo mismos para formar dímeros, trímeros u oligómeros mayores e, incluso, polímeros. Variando los reactivos con los que se quiere combinar (isocianatos, polioles, poliaminas, etc.,) se pueden obtener una gran cantidad de productos que van desde las espumas flexibles y rígidas utilizadas como aislantes hasta polímeros de alto módulo de elasticidad empelados en partes externas de automóviles o pinturas de altas prestaciones. En general, los monoisocianatos se utilizan como productos intermedios pero su importancia es considerablemente menor que la de los poliisocianatos. Se entiende por poliisocianato aquel

compuesto orgánico que posee dos o más grupos isocianato en la molécula. La cadena principal molecular puede ser alifática, aromática o cicloalifática.

Los poliisocianatos, tanto alifáticos como aromáticos más importantes desde el punto de vista comercial son:

- 1,6-hexametilen diisocianato (HDI).
- Tolueno 2,4-diisocianato (TDI).
- Tolueno 2,6-diisocianato (TDI).
- 4,4'-metilen difenil diisocianato (MDI).
- 2,4'-metilen difenil diisocianato.
- Polímero del metilen difenil diisocianato (PMDI).
- p-fenilen diisocianato (PDI).
- naftalen-1,5-diisocianato (NDI).
- isoforona diisocianato (IPDI).
- 4,4'-d ciclohexilmetano diisocianato (H_{12} MDI).
- 1,4-ciclohexano diisocianato (CHDI).
- bis(isocianometil)ciclohexano (H_6 XDI,DDI).
- Tertametilxilinen diisocianato (TMXDI).

Los isocianatos muestran diferente reactividad hacia los hidrógenos activos como se puede observar en la Tabla 1

Tabla 1 Reactividad de los isocianatos, con referencia al MDI

Isocianato	Reactividad
MDI	1.00
NDI	0.37
CHDI	0.28
IPDI	0.15
HDI	0.14
HMDI	0.13

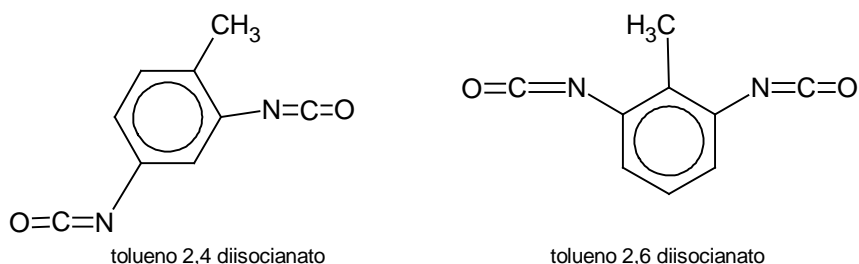
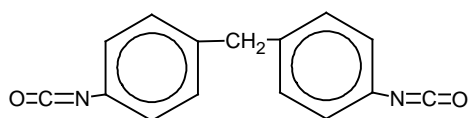


Figura 6 Isómeros del TDI

Los dos isocianatos más usados industrialmente son el 4,4-metilen difenil diisocianato (MDI), el tolueno diisocianato (TDI) y modificaciones de estas sustancias.

El TDI se emplea como mezclas 80:20 de los isómeros 2,4 y 2,6 respectivamente (TDI-80), aunque en Europa también se utilizan mezclas 65:35 de esos isómeros (TDI-65). También se comercializa, aunque es menos corriente el isómero puro 2,4-TDI. El TDI se utiliza principalmente para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano. Se obtiene por fosgenación de la toluendiamina (TDA). Este compuesto, a su vez, se produce por nitración del tolueno y su posterior hidrogenación. En dicha reacción se obtiene un 63 % de orto-nitrotolueno, 33 de para-nitrotolueno y 4 % de meta-nitrotolueno. Si en una nitruración posterior se utiliza sólo para-nitrotolueno, se obtiene el 2,4-dinitrotolueno que es el precursor del TDA-100. A partir de esta vía se obtiene 100 % 2,4-TDI. Si por el contrario, la segunda nitración se realiza sólo con el orto-nitrotolueno se obtendrá una mezcla de 65 % 2,4-DNT y 35 % 2,6-DNT a partir de la cual se obtiene, posteriormente, el TDA-65. Si lo que se opta es por la eliminación de meta-nitrotolueno, quedará una mezcla de 66 % de orto-nitrotolueno y 34 % de para-nitrotolueno que da lugar a una mezcla de 80 % de 2,4-DNT y 20 % de 2,6-DNT con la que se obtiene el TDA-80 precursor del TDI-80.

El MDI se puede utilizar como monómero puro o modificado por mezclas con formas poliméricas de funcionalidad 3 o superior. Se obtiene por fosgenación del diamino-difenil-metano (MDA) también denominado etilen-bis-anilina. El MDA se forma por reacción de



4,4'difenil-metano diisocianato

Figura 7 Difenil metano diisocianato (MDI)

condensación entre el formaldehído y la anilina. El MDA, a su vez, puede dar lugar a reacciones de polimerización para formar poli(etilen-bis-anilina) que presentan un grado de polimerización (n) entre 2 y 3. A partir de este último compuesto se puede sintetizar el PMDI. El MDI puro es sólido con un punto de fusión de 38 °C, una propiedad a tener en cuenta si se compara con la volatilidad del TDI cuyos puntos de fusión oscilan entre los 8,5 °C del TDI-65 a 21,3 °C en el TDI-100. El MDI se utiliza principalmente en la producción de espumas de poliuretano rígidas.

1.2.3 Otros productos.

1.2.3.1 Catalizadores.

La velocidad de reacción para la formación de un poliuretano se ve influida no solo por la temperatura de los reactivos y su estructura, sino también por la presencia de catalizadores adecuados. Como el número de posibles reacciones que puede dar un isocianato son muy grandes, se necesitan catalizadores altamente específicos para obtener el producto con las propiedades deseadas. Por este motivo, también se requiere la combinación de varios catalizadores con objeto de sincronizar de manera conveniente las reacciones e, incluso, entre ellos pueden parecer efectos sinérgicos.

La reacción entre un grupo hidroxilo y un isocianato se puede catalizar con bases, ácidos y muchos metales. Los catalizadores más usados son el hidróxido sódico, acetato de sodio, aminas terciarias (que catalizan las reacciones de los isocianatos tanto con los polioles como con el agua) y ciertos compuestos órgano-metálicos como el dibutil laurato de estaño y el octoato estannoso.

1.2.3.2 Agentes espumantes.

La expansión de un poliuretano proviene esencialmente de la formación de un gas en el seno de la mezcla reactiva, produciendo así un aumento del volumen global. Este aumento se detiene cuando la presión interior en las celdas iguala a la tensión resistente de las paredes de la célula de la espuma o elastómero microcelular. La formación de celdas gaseosas se puede realizar a través de dos procesos:

Proceso químico en el cual el gas que se forma es dióxido de carbono procedente de la reacción entre el isocianato y el agua con la consiguiente formación del grupo urea [SEIXAS DE MELO, J. S; 2004].

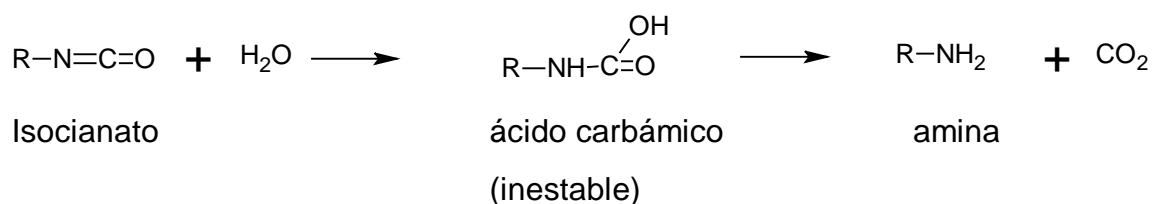


Figura 8 Formación de dióxido de carbono

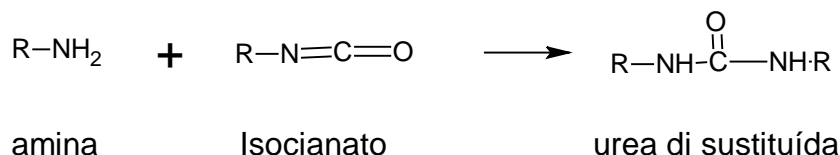


Figura 9 Formación de una urea sustituida

Proceso físico, en el cual el gas se obtiene por volatilización de un líquido de bajo punto de ebullición que se añade a la mezcla reactiva y no interfiere en las reacciones. En este caso, el producto más utilizado durante muchos años fue el triclorofluorometano (freón 11). Hoy en día el uso del freón 11 está prohibido por los protocolos internacionales y en su lugar se emplea el freón 134 ($\text{CHF}_2\text{-CHF}_2$) que no tiene efecto sobre la capa de ozono de la atmósfera.

1.2.3.3 Extensores de cadena.

Son sustancias de masa molecular pequeña que se añaden para obtener poliuretanos elastómeros. Pueden tener grupos terminales hidroxilo o amina. A los compuestos difuncionales se les considera propiamente como extensores de cadena, mientras que a los agentes de mayor funcionalidad se les considera agentes de entrecruzamiento. Dentro de los primeros destacan el 1,4-butanodiol (1,4 BD), el 1,3-butanodiol (3 BDO), el 1,4 ciclohexanodimetanol (CHDM), 1,6 hexanodiol (1,6 HD) la bis-(hidroxietil) hidroquinona, la etilendiamina, la dietilendiamina (piperazina), la isoforonadiazina (IPDA), la 4-4'-metilen bis ortocloroanilina (MOCA), y la jeffamina D, mientras que entre los agentes de entrecruzamiento están la glicerina, el sorbitol, el trimetilol propano, 2-metil-1,3 propanediol (MPD), el trimetilolpropano (TMP), el 2,2-dimetil-1,3 propanediol (neopentilglicol) y la jeffamina T. Normalmente la reacción de los extensores con grupos hidroxilo es lenta y requieren la utilización de uno o más catalizadores para acelerarla. En el lado opuesto se

encuentran los extensores con grupos amina que reaccionan con gran rapidez con los poliisocianatos.

1.3 Mecanismos de despolimerización de los poliuretanos.

Los poliuretanos pueden presentar los siguientes mecanismos de despolimerización:

- Hidrólisis: Es la rotura de una molécula de polímero por reaccionar con una molécula de agua, produciendo dos o más moléculas de otras sustancias.
- Termolisis: Son las reacciones de ruptura de la cadena que ocurren por calentamiento.
- Oxidación: Es la reacción con el oxígeno (u otro oxidante). Esta reacción puede ser inducida por el calor (termooxidación) o por la luz (fotooxidación).
- Pirólisis: Es la transformación de una sustancia en otras por acción del calor exclusivamente (sin oxidación).
- Fotólisis: Es la descomposición del poliuretano en moléculas de menor tamaño por acción de la luz.
- Solvolisis: Es la degradación superficial producida por disolventes (p.e. alcoholes).
- Degradaciones biológicas
 - Microbianas: Las producidas por microorganismos, existentes en un determinado medio (hongos bacterias, etc.)
 - Degradación producida por la exposición de los poliuretanos a enzimas segregadas por ciertas células inflamatorias, cuando los poliuretanos llevan implantados en seres vivos durante un periodo largo de tiempo.

1.3.1 Estabilidad térmica.

De los enlaces moleculares de los poliuretanos, los enlaces covalentes son los más fuertes y más importantes. La energía necesaria para romper los enlaces, llamada energía de disociación, ayuda a predecir cómo se comportarán los polímeros a altas temperaturas. En la siguiente tabla se muestra en orden decreciente la energía de disociación de los enlaces

covalentes más comunes que se pueden encontrar en los polímeros. La rotura de estos enlaces trae consigo la creación de compuestos de menor masa molecular.

Tabla 2 Energías de disociación de enlaces covalentes en kJ/mol

Enlace	Energía
C≡N	890
C=O	727
C=C	610
O-H	464
C-H	414
N-H	389
C-O	359
C-C	347
C-N	305
O-O	146

Por otra parte, también hay que tener en cuenta las fuerzas intermoleculares entre las moléculas individuales de poliuretano que, aunque son muchos más débiles que las covalentes, afectan a propiedades físicas del material como la viscosidad, miscibilidad, fuerzas de rozamiento, volatilidad y solubilidad. En orden creciente de energía se clasifican en: fuerzas de Van der Waals, interacción entre dipolos, puentes de hidrógeno y enlaces iónicos. Estos enlaces son energéticamente más débiles que los covalentes por lo que desaparecen más fácilmente bajo los efectos del calor.

El calor puede producir la descomposición térmica de los poliuretanos. Según Szycher [SZYCHER, M; 1999], la degradación empieza en torno a los 100-120 °C con la disociación de los grupos alofanato entre 100 y 120 °C y los grupos biuret entre los 115 y 125 °C, siendo estas dos reacciones, de alguna forma, reversibles, dando el uretano o la urea que, en principio, los había formado. Los grupos uretanos aromáticos comienzan su degradación térmica en torno a los 180 °C, mientras que los grupos uretano alifáticos lo hacen a partir de 160 °C. En este punto no coincide con lo descrito por Chattopadhyay [CHATTOPADHYAY, D.K.; 2009] que menciona que los poliuretanos procedentes de polioles aromáticos e isocianatos aromáticos son los menos estables térmicamente.

Parece que hay acuerdo en que el grupo uretano puede descomponerse de tres formas: [CHATTOPADHYAY, D.K. 2009; GAJEWSKI, V., 1990; RAVEY, M., 1997; HATAKEYAMA, T., 1994; MONTEAVARO, L.L.. 2005] aunque Shufen [SHUFEN, L., 2006] recoge la dos primeras.

- Formación del isocianato y el poliol de partida. Esta reacción es reversible mientras el isocianato no sufra posteriormente degradación, o se volatilice alguna de las sustancias.

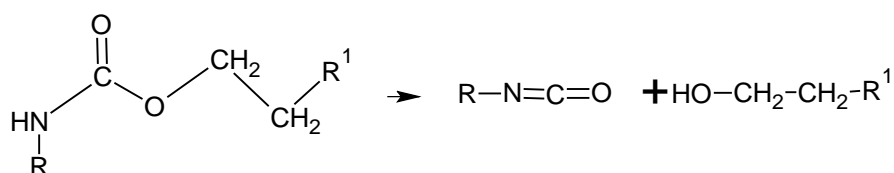


Figura 10. Despolimerización → alcohol + isocianato

- Formación de una amina primaria, una olefina y dióxido de carbono.

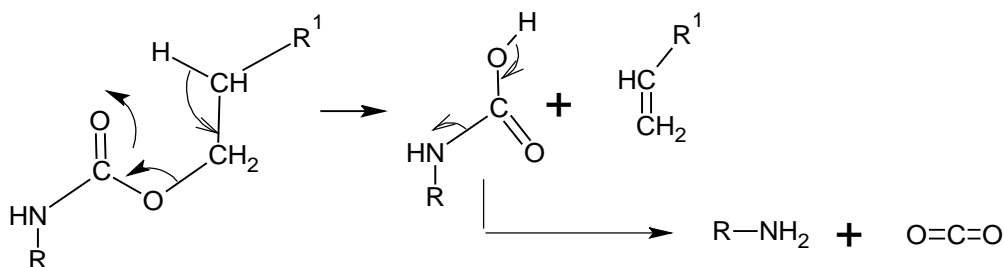


Figura 11. Disociación → amina primaria + olefina+CO₂

- Formación de una amina secundaria y CO₂,

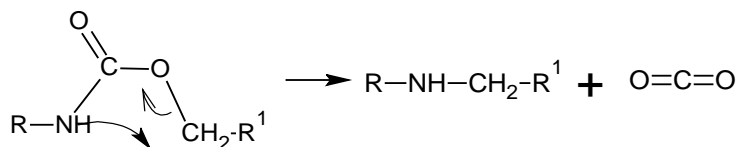


Figura 12. Disociación → amina secundaria y CO₂

En el segundo y tercer caso la formación y pérdida de dióxido de carbono convierte el proceso en irreversible.

Ravey y Pearce [RAVEY, M., 1997] estudian la descomposición térmica de espumas flexibles de poliuretano basadas en el TDI, llegando a la conclusión que el procedimiento 3 o no ocurre o lo hace en una proporción muy pequeña, ya en esta etapa la pérdida de masa sería muy pequeña, sólo se evaporaría el CO₂.

Gajewski [GAJEWSKI, V., 1990] indica que el mecanismo predominante dependerá de las características del poliuretano, de las condiciones de reacción y del ambiente en que se realiza.

Varios autores mencionan que la descomposición térmica de los poliuretanos se realiza en dos o tres etapas, Lage [LAGE, L.G., 2001] en poliuretanos de uso médico encuentra dos etapas en atmósfera de nitrógeno pero indica que la primera se puede desdoblar dependiendo de la resolución empleada y de la velocidad de calentamiento. Mientras que en atmósfera de aire sintético presentan tres etapas de descomposición, pudiéndose desdoblar en algunos casos la primera etapa en dos.

Monteavaro [MONTEAVARO, L.L., 2005] con poliuretanos basados en soja encuentran que la descomposición térmica se realiza en dos o tres etapas e inician su descomposición a temperaturas más bajas cuanto mayor es la funcionalidad de los grupos –OH. Estos autores observan a partir del estudio las isotermas entre 230 y 250 °C que ni estas etapas iniciales el proceso no es simple.

Agic [AGIC, A., 2007] estudia la descomposición térmica de poliésteres uretanos en nitrógeno preparados con MDI, y utilizando butanodiol como extensor de cadena, distingue dos etapas. La energía de activación de la primera depende del contenido en segmentos duros y de la masa molecular de los segmentos blandos, obtiene energías de activación en el margen de 110 a 160 kJ/mol y del orden de hasta 200 kJ/mol para la segunda etapa.

Mencionar, por último, que el grupo urea se descompone a temperaturas entre 140 y 180 °C en el caso de las ureas alifáticas, y entre 160 y 200 °C en las ureas aromáticas. La Tabla 3 resume las temperaturas de descomposición de los distintos tipos de enlaces.

En los poliuretanos termoplásticos la estabilidad térmica es generalmente mayor cuanto mayor es la masa molecular, porque en estas condiciones la molécula de polímero tiene menos movilidad. En el caso de los poliuretanos entrecruzados, la estabilidad depende principalmente de la concentración de entrecruzamientos más que de la masa molecular en sí mismo.

Tabla 3 Temperatura descomposición enlaces [SZYCHER, M, 199]

Enlace	T ^a de descomposición °C
Alofanato Alifático	85 – 100
Alofanato Aromático	100 – 120
Biuret Alifáticos	100 – 110
Biuret Aromáticos	115 – 125
Urea Alifáticos	140 – 180
Urea Aromáticos	160 – 200
Uretano Alifáticos	160 – 180
Uretano Aromáticos	180 – 200
Urea disustituída	235 – 250

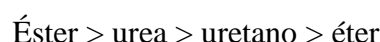
El aumento de la temperatura trae consigo un aumento del movimiento molecular y atómico, mayor volumen libre y más flexibilidad molecular. De esta manera, la flexibilidad molecular es la suma de la flexibilidad molecular inherente y la movilidad térmica. La estabilidad térmica está relacionada con la rigidez molecular porque la degradación térmica de un material depende de su movimiento e interacción entre sí y esto es más difícil que suceda cuando las moléculas tienen menos flexibilidad.

Las fuerzas atractivas entre las moléculas del polímero tienden a mantenerlas en la red cristalina. Un aumento de la temperatura significa que las vibraciones de los átomos y moléculas sea mayor pudiéndose desmoronar la red cristalina dando como resultado estructuras totalmente desordenadas. De esta manera, el equilibrio entre estos factores determina el punto de fusión de la estructura cristalina, $T = \Delta H / \Delta S$, y el contraste entre las propiedades que se pueden encontrar por encima y por debajo de dicha temperatura. Las moléculas que tienen alta flexibilidad inherente tienden a dar polímeros amorfos, blandos y

flexibles a temperatura ambiente. Los polímeros con fuertes fuerzas intermoleculares tienden a dar materiales cristalinos más estables que resisten las vibraciones térmicas hasta temperaturas relativamente altas, manteniendo su dureza, módulos de elasticidad y resistencia al *creep* antes de su fusión.

1.3.2 Termooxidación.

El orden de estabilidad frente a la termooxidación de los principales grupos que aparecen en la estructura de los poliuretanos es:



Mientras que en la degradación por hidrólisis el enlace éster es el más débil, en la termooxidación lo es el enlace éter. La termooxidación en los éteres tiene lugar a través de un mecanismo de radicales libres el cual se inicia con la eliminación del hidrógeno del carbono alfa del enlace éter.



Figura 13 Formación del radical por pérdida de un H en α .

El radical formado puede captar oxígeno y producir un radical peróxido que puede, a su vez, unirse a un átomo de hidrógeno extraído de la propia cadena para formar un hidroperóxido.

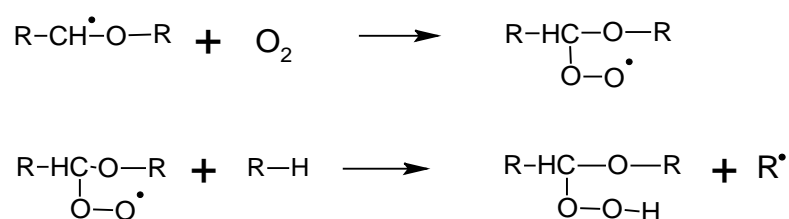


Figura 14 Formación del hidropéroxido

El hidropéroxido se descompone, posteriormente, para dar un radical óxido y un radical libre hidroxilo.

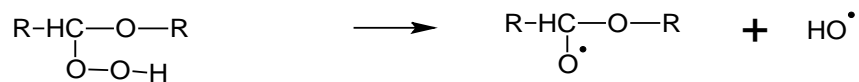


Figura 15 Descomposición del hidroperóxido

El radical óxido, a su vez, puede romperse de dos formas, bien a través del carbono adyacente al radical óxido para dar un formiato, o bien a través del enlace carbono-oxígeno para dar aldehído.

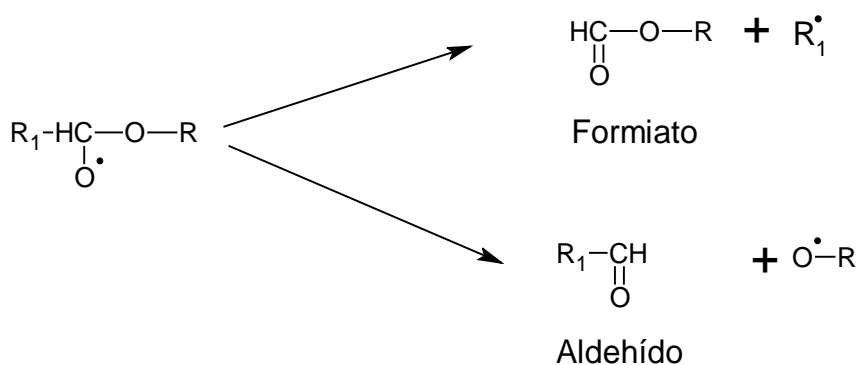
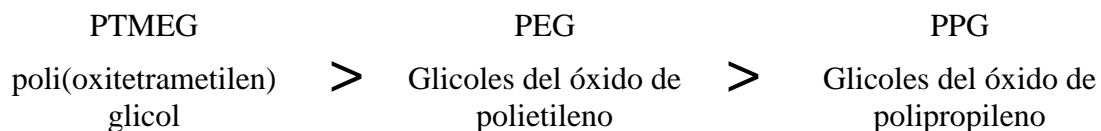


Figura 16 El radical óxido se puede romperse por dos vías

El orden de estabilidad de los poliéteres a la termooxidaciones es:





2 Modelos cinéticos de degradación

El análisis termogravimétrico ha sido ampliamente usado para estudiar descomposiciones térmicas, para determinar tiempos y temperaturas relativas al procesado, vida media en servicio, y almacenaje de materiales. Sin embargo, el estudio cinético de las reacciones en estado sólido es complejo debido a que los procesos propiamente químicos se ven afectados por las características del material tales como anisotropía, dislocaciones y defectos estructurales [VYAZOVKIN, S., 1998]. Además, las velocidades de descomposición se ven afectadas por las características geométricas de la muestra [PRIME, R.B., 1981].

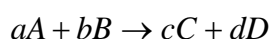
Se han propuesto numerosos modelos cinéticos, pero no existe hasta el momento un consenso sobre la idoneidad de cada uno de ellos para distintas situaciones, como demuestra el hecho de que sigan apareciendo artículos sobre métodos de análisis de datos termogravimétricos[WANG, C., 2012], y que la Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría ICTAC haya puesto en marcha un proyecto “The ICTAC Kinetics Project” [BROWN, M.E., 2000], y publicado unas recomendaciones para estudios cinéticos en el análisis térmico[VYAZOVKIN, S., 2011].

2.1 Revisión de métodos de análisis de datos en la bibliografía.

La cinética química define la velocidad de una reacción como la velocidad de desaparición de un reactivo o la de aparición de un producto. Esta velocidad se suele expresar como el producto de dos funciones, una dependiente de la temperatura, k , y otra dependiente de los reactivos, f . [FORMOSINHO, S.J., 2003; LAIDLER, K.J., 1971; LEVINE, I.N., 1996]. La cinética debe determinar la forma empírica de estas funciones.

$$v = k \cdot f \quad \text{Ec. 1}$$

Cuando la reacción es en disolución, o entre gases, la velocidad se expresa, habitualmente, en función de la concentración, para una reacción genérica:



La velocidad se definiría como:

$$v_A = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad v_c = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \quad \text{Ec. 2}$$

Es decir se puede estudiar la desaparición de un reactivo o la aparición de un producto. Así, en un medio homogéneo, la velocidad de reacción se pone en función de la concentración de los reactivos, es decir $f=f([A],[B])$. En los casos más sencillos, esta función es proporcional a una potencia de la concentración de cada reactivo, por ejemplo:

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \quad \text{Ec. 3}$$

donde:

p el orden de reacción respecto al reactivo A

q el orden de reacción respecto al reactivo B

$n = p + q$ el orden total u orden de la reacción

k constante de velocidad, (velocidad específica¹), $k=k(T)$

Sin embargo no siempre se pueden definir un orden de reacción, algunas reacciones no tienen un “orden de reacción”, por ejemplo, esto ocurre cuando en la relación entre la velocidad y la concentración de los reactivos es una función más compleja, por ejemplo si la reacción fuese reversible debería incluirse también, en la ecuación de velocidad, la concentración de los productos. La forma de la función f debe determinarse experimentalmente y su expresión debería ayudar a deducir el mecanismo de reacción.

Las unidades de la constante, k , varían dependiendo de la expresión de la ecuación de velocidad. No es una verdadera constante ya que en ella se recoge la influencia de la temperatura. Aunque se conocía una relación exponencial entre k y la temperatura, fue Van't Hoff quien en 1887 propuso la ecuación en la forma que actualmente se utiliza:

$$k = A \cdot e^{-Ea/RT} \quad \text{Ec. 4}$$

pero fue Arrhenius quien la desarrolló y comprobó para muchas reacciones, por lo que se conoce esta expresión como ecuación de Arrhenius. Esta ecuación se usa ampliamente para

¹ Mal llamada velocidad específica según algunos autores [PANNETIER, G. 1965]

procesos homogéneos. El parámetro E_a se le denomina energía de activación y representa una barrera energética que deben superar los reactivos para formar los productos, sus unidades J/mol. R ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) es la constante de los gases y la temperatura debe medirse en Kelvin, de forma que el exponente sea adimensional. A es el factor de frecuencia(o preexponencial), sus unidades dependen de la expresión de la ecuación de velocidad y de las unidades de medida del tiempo.

2.2 *Métodos habituales de trabajo en cinética química.*

Para determinar estos parámetros, en procesos homogéneos, se suele trabajar de forma isoterma de esta manera $k(T)$ permanece constante[LEVINE, I.N., 1996].

Para determinar la forma de la función f se realizan ensayos variando la concentración de cada uno de los reactivos, por ejemplo $[A]$, y manteniendo el resto de factores constante con el objeto de encontrar la influencia de $[A]$ en la expresión de la función f , se determinaría por ejemplo el orden respecto a A . La constante que se obtiene en estos casos es una pseudo-constante ya que dependería de las concentraciones de los otros reactivos $k' = k \cdot f([B])$. Se cambia sucesivamente la concentración de los otros reactivos, por ejemplo $[B]$ manteniendo $[A]$ constante, y se procede de forma similar.

Si la expresión de f se determina a partir de datos experimentales de la velocidad de reacción, por ejemplo $d[A]/dt$, de se dice que se están utilizando métodos diferenciales.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot f([A][B]..) = k' \cdot f([A]) \quad \text{Ec. 5}$$

Otra forma de analizar los datos es suponer una expresión para la función f e integrar la ecuación de velocidad. En este caso, se diría que se usan métodos integrales, se reescribe la ecuación:

$$g([A]) = \int \frac{d[A]}{f([A])} = \int k(T) \cdot dt = k(T) \cdot t \quad k(T) = \text{cte}(\text{si isoterma}) \quad \text{Ec. 6}$$

Hay que buscar aquella función que haga que la integral $\int d[A]/f([A]) = g([A])$ sea una función lineal con el tiempo.

Una vez conocida la función de las concentraciones, f , se realizan experiencias a distintas temperaturas, para obtener distintos valores de la constante k a temperaturas

conocidas y así poder determinar A y E_a . Para ello se representa el $\ln k$ frente a la inversa de la temperatura absoluta, se obtendrá una recta de pendiente E_a/R y cuya ordenada en el origen es $\ln A$:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{Ec. 7}$$

Tomando logaritmos neperianos:

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 8}$$

En el caso de sólidos no procede hablar de concentración por lo que la velocidad de desaparición de sólidos se suele escribir en función de la variación de masa (dw/dt), o del avance de reacción. Para el caso de la descomposición de un sólido A, que se descomponga dando un sólido B y gases C, $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$:

$$-\frac{dw_A}{dt} = kf(w_A) \quad \text{Ec. 9}$$

Pero, es muy habitual referirla al de *avance de la reacción*, α , que se define como:

$$\alpha = \frac{w_o - w}{w_o - w_\infty} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde w_o es la masa inicial, w_∞ es la masa final y w la masa a un tiempo t . Su derivada respecto al tiempo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{-1}{w_o - w_\infty} \cdot \frac{dw}{dt} \quad \text{Ec. 11}$$

La ecuación de Arrhenius escrita en función del grado de disociación sería [BAMFORD, C.H., 1980; PRIME, R.B., 1981]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A' \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha) \quad \text{Ec. 12}$$

Que muchas veces se pone en función de $1-\alpha$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A' \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(1-\alpha) \quad \text{Ec. 13}$$

Vyazovkin [VYAZOVKIN, S., 2011] recoge que si se producen gases debe incluirse añadirse un parámetro que recoja la influencia de la presión, en el caso de no trabajar con corriente de gas que retire los productos de la reacción:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot h(p) \quad \text{Ec. 14}$$

2.2.1 Reacciones consecutivas.

El problema cinético de las reacciones consecutivas en procesos isoterms ha sido estudiado, y en muchos libros [LAIDLER, K.J., 1971; LEVINE, I.N., 1996; PANNETIER, G., 1967; SEIXAS DE MELO, J. S., 2004] figura como ejemplo la integración de dos reacciones consecutivas de orden uno. Como en el proceso termogravimétrico no se trabaja con concentraciones, para el cálculo de la masa de B se introduce un factor de conversión de forma que 1 g de A produce z_1 g de B, y el resto escapa del crisol en forma de gas:

$$A \xrightarrow{k_1} B + G_1 \quad -\frac{dw_A}{dt} = k_1 \cdot w_A \quad \text{Ec. 15}$$

$$B \xrightarrow{k_2} C + G_2 \quad \frac{dw_B}{dt} = z_1 \cdot k_1 \cdot w_A - k_2 \cdot w_B \quad \text{Ec. 16}$$

$$\frac{dw_C}{dt} = z_2 \cdot k_2 \cdot w_B \quad \text{Ec. 17}$$

En la última expresión se ha introducido el factor de conversión relativo a w_C . La integración de la primera de estas ecuaciones, ya que k_1 es constante, da como resultado:

$$w_A = w_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad \text{Ec. 18}$$

Para proceder a la integración de la segunda, sustituimos esta expresión de w_A en la ecuación 16 y para determinar la constante de integración se impone la condición inicial de que si $t=0 \Rightarrow w_B=0$, con lo que se obtiene:

$$w_B = \frac{z_1 \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot w_{A0} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \quad \text{Ec. 19}$$

De forma similar sustituyendo esta expresión en la ecuación 17 e integrando

$$w_C = z_1 \cdot z_2 \cdot w_{A0} \cdot \left(1 - \frac{k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t}}{k_2 - k_1} \right) \quad \text{Ec. 20}$$

La masa en el crisol en cualquier instante será $w_t = w_A + w_B + w_C$.

$$w_T = w_{A0} \left[z_1 \cdot z_2 + \left(1 + \frac{z_1 \cdot k_1}{k_2 - k_1} - \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot k_2}{k_2 - k_1} \right) \cdot e^{-k_1 \cdot t} + \left(\frac{z_2 - 1}{k_2 - k_1} \right) k_1 \cdot z_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right] \text{ Ec. 21}$$

Se observa que podría escribirse como suma de dos funciones exponenciales y un término independiente, con la condición de que las constantes de velocidad fuesen distintas.

En el caso de suponer tres reacciones consecutivas, nuevamente de orden 1. Las ecuaciones cinéticas serán:

$$A \rightarrow B + G1 \quad -\frac{dw_A}{dt} = k_1 \cdot w_A^1 \quad \text{Ec. 22}$$

$$B \rightarrow C + G2 \quad \frac{dw_B}{dt} = z_1 \cdot k_1 \cdot w_A^1 - k_2 \cdot w_B^1 \quad \text{Ec. 23}$$

$$C \rightarrow D + G3 \quad \frac{dw_C}{dt} = z_2 \cdot k_2 \cdot w_B^1 - k_3 \cdot w_C^1 \quad \text{Ec. 24}$$

$$\frac{dw_D}{dt} = z_3 \cdot k_3 \cdot w_C^1 \quad \text{Ec. 25}$$

La integración de las ecuaciones 22 y 23 es idéntica a la hallada para dos reacciones consecutivas sin embargo la integración para w_C es diferente y aparece la correspondiente a w_D . La integración de w_C :

$$w_C = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot w_{A0} \cdot \left((k_3 - k_2) e^{-k_1 \cdot t} - (k_3 - k_1) e^{-k_2 \cdot t} + (k_2 - k_1) \cdot e^{-k_3 \cdot t} \right)}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \quad \text{Ec. 26}$$

La sustitución de esta expresión en la ecuación 25 permite integrarla. La constante de integración se puede calcular haciendo que $w_D=0$ cuando $t=0$, pero en este caso resulta más rápido hacer que cuando $t \rightarrow \infty \Rightarrow w_D = w_\infty = z_1 \cdot z_2 \cdot z_3 \cdot w_{A0}$, de esta manera la constante de integración es $w_\infty = z_1 \cdot z_2 \cdot z_3 \cdot w_{A0}$,

$$w_D = z_1 z_2 z_3 w_{A0} \cdot \left[1 - \frac{k_1 k_2 k_3}{k_2 - k_1} \left(\frac{e^{-k_1 \cdot t}}{k_1 (k_1 - k_3)} - \frac{e^{-k_2 \cdot t}}{k_2 (k_2 - k_3)} + \frac{(k_1 - k_2) e^{-k_3 \cdot t}}{k_3 (k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right) \right] \text{ Ec. 27}$$

Se observa, nuevamente, que podría escribirse como suma de tres funciones exponenciales y un término independiente, con la condición de que las constantes de velocidad fuesen distintas.

Se ha planteado la posibilidad dos reacciones consecutivas en que la primera reacción fuese de orden 0, por ejemplo debida a una volatilización.

$$A \rightarrow B + g1 \quad -\frac{dw_A}{dt} = k_1 \quad w_A = w_{A0} - k_1 \cdot t \quad Ec. 28$$

En esta ecuación debe introducirse un condicional de forma que cuando el reactivo A se agote, o lo que es lo mismo $k_1 \cdot t = w_{A0}$, la formación del producto B, se ha de detener.

Si la descomposición de B sigue un orden 1, y poniendo la condición de que $w_B = 0$ a $t=0$:

$$B \rightarrow C + g2 \quad \frac{dw_B}{dt} = z_1 \cdot k_1 - k_2 \cdot w_B \quad w_B = \frac{z_1 \cdot k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 \cdot t}) \quad Ec. 29$$

Para la masa de C, se introduce un segundo factor de conversión z_2 , también con la condición $w_C=0$ en el instante inicial:

$$B \rightarrow C + g2 \quad \frac{dw_C}{dt} = z_2 \cdot k_2 \cdot w_B \quad w_C = z_1 z_2 \cdot k_1 \cdot t - \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 \cdot t}) \quad Ec. 30$$

El condicional para $k_1 \cdot t = w_{A0}$ supone que la formación de B se detiene y a partir de este momento sólo se consume por la reacción de formación de C, de primer orden. Llamando $t_m = w_{A0} / k_1$ y w_{Bm} a la cantidad de B en ese instante². A partir de ese momento:

$$Si \ w_A = 0 \Rightarrow B \rightarrow C + g2 \quad \frac{dw_B}{dt} = -k_2 \cdot w_B \quad w_B = w_{Bm} \cdot e^{-k_2 \cdot (t-t_m)} \quad Ec. 31$$

Para calcular la expresión de la especie C, se cambia la expresión de w_B en la ecuación diferencial de Ec. 30, con el condicionante que si $t=t_m \Rightarrow w_C = z_2 \cdot w_{Bm}$:

$$Si \ w_A = 0 \Rightarrow \frac{dw_C}{dt} = z_2 \cdot k_2 \cdot w_B \quad w_C = z_2 \cdot w_{Bm} (1 - e^{-k_2 \cdot (t-t_m)}) \quad Ec. 32$$

² Nota: Si la reacción transcurre en dos etapas y la primera es de orden cero, de la gráfica de pérdida de masa frente al tiempo, se puede obtener un valor orientativo para $k_1 = w_{A0} / t_m$ para el tiempo en que pierde la linealidad, o bien como la pendiente de la recta en los instante iniciales en que la contribución de la masa de B a la masa total sea muy pequeña.

Observaciones respecto a la ecuación de Arrhenius.

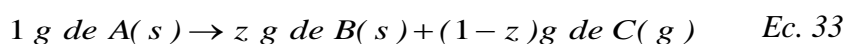
Arnold y otros [ARNOLD, M., 1981] dudan de la aplicabilidad de la ecuación de Arrhenius a procesos no homogéneos [GARN, P.D, 2013], ya que mientras en los medios homogéneos la velocidad de reacción es la misma en toda la fase, en las reacciones heterogéneas, la reacción, sólo tiene lugar en la frontera entre las fases. La velocidad está limitada por el transporte de calor, la renovación de los reactivos y/o la difusión de los gases reaccionantes. El proceso más lento será el que determine la velocidad de la reacción. Además algunos de estos procesos están muy influenciados por las condiciones experimentales. Blażejowski [BŁAŻEJOWSKI, J., 1984] recoge alguna expresión alternativa a Arrhenius como $k(T) = Z \cdot T^b \cdot \exp(-E_a/RT)$, en que Z es el factor preexponencial y b es una constante. Vyazovkin [VYAZOVKIN, S., 2011] recoge que algunos procesos no siguen la ecuación de Arrhenius. Galwey y Brown se preguntan por la aplicabilidad de esta ecuación a reacciones en estado sólido [GALWEY, A.K., 2002]

Respecto al uso del grado o avance de reacción (α) o de la masa en la ecuación cinética.

Cuando se trabajan con fases condensadas se suele aconsejar el uso del avance de la reacción, ecuación 10, pero conviene recordar que el uso del avance de reacción no es específico e impide relacionar la velocidad de reacción con los moles del reactivo o producto(s).

Si uno de los reactivos es sólido y algún producto gas, el progreso de la reacción se puede seguir midiendo la masa total de reactivos y productos.

Si en la ecuación, 1 g de A produce “z” gramos de B y el resto, (1-z) son volátiles



La velocidad de desaparición de A será viene dada por la Ec. 9. Llamando w a la masa total en el crisol, w_A , w_B , a las masas de A y B en un instante t , w_0 , a la masa inicial de A, y w_∞ a la masa final, residuo de la reacción, se admite que los gases son arrastrados por la corriente de gas y que en el crisol únicamente colocamos el compuesto A, se puede escribir:

$$w = w_A + w_B \quad \text{Ec. 34}$$

La masa de A que ha reaccionado será: $w_0 - w_A$ y la masa de B formada hasta ese instante:

$$w_B = z \cdot (w_0 - w_A) \quad \text{Ec. 35}$$

de forma que al final de la reacción:

$$w_{B(\infty)} = z \cdot w_0 = w_\infty \quad \text{Ec. 36}$$

Sustituyendo las expresiones 35 y 36 en la ecuación 34 y despejando w_A

$$w_A = w - w_B = w - z(w_0 - w_A) \quad \text{Ec. 37}$$

$$w_A(1 - z) = w - z \cdot w_0 = w - w_\infty \quad \text{Ec. 38}$$

$$w_A = \frac{w - w_\infty}{(1 - z)} \quad \text{Ec. 39}$$

Derivando la ecuación anterior:

$$-\frac{dw_A}{dt} = -\frac{1}{(1 - z)} \cdot \frac{dw}{dt} \quad \text{Ec. 40}$$

Considerando la disminución de la masa total:

$$-\frac{dw}{dt} = -(1 - z) \cdot \frac{dw_A}{dt} \quad \text{Ec. 41}$$

Es decir para un proceso sencillo la medida de la velocidad de pérdida de masa es proporcional a la velocidad de la reacción del reactivo. Si se sustituye la ecuación de velocidad (Ec. 9):

$$-\frac{dw_A}{dt} = -\frac{1}{(1 - z)} \cdot \frac{dw}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad \text{Ec. 42}$$

$$-\frac{dw}{dt} = -\frac{dw_A}{dt} - \frac{dw_B}{dt} = (1-z) \cdot k \cdot f(w_A) \quad \text{Ec. 43}$$

En termogravimetría se mide la masa total, por lo que si se sustituye w_A por la expresión Ec.39:

$$-\frac{dw}{dt} = (1-z) \cdot k \cdot f\left(\frac{w-w_\infty}{1-z}\right) \quad \text{Ec. 44}$$

En esta expresión se muestra que es necesario conocer o determinar, el valor de la masa final para plantear la ecuación cinética. La determinación de la masa final puede ser sencilla en una reacción con una única etapa, sólo habrá que darle tiempo para que finalice, pero puede ser prácticamente imposible de medir en una reacción consecutiva si no se conocen o se determinan, los productos intermedios.

Si se trabaja en tanto por uno, o por cien, la expresión Ec.39 se transformaría:

$$\frac{w_A}{w_o} = \frac{1}{w_o} \cdot \frac{w - z \cdot w_o}{(1-z)} = \frac{w - w_\infty}{(w_o - z \cdot w_o)} = \frac{w - w_\infty}{(w_o - w_\infty)} = 1 - \alpha \quad \text{Ec.45}$$

La velocidad de reacción específica (por unidad de masa) derivando la expresión anterior:

$$-\frac{1}{w_o} \cdot \frac{dw_A}{dt} = +\frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Ec. 46}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{w_o} \cdot \frac{dw_A}{dt} = -\frac{1}{w_o} \cdot k \cdot f(w_A) = -\frac{1}{w_o} \cdot k \cdot f(w_o(1-\alpha)) \quad \text{Ec. 47}$$

Comparando esta ecuación con la ecuación Ec. 13, se observa que sólo en el caso de que $f(w_o(1-\alpha)) = w_o \cdot f(1-\alpha)$ la expresión se convertiría en la ecuación anterior:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(1-\alpha) \leftrightarrow \text{si } f(w_o(1-\alpha)) = w_o \cdot f(1-\alpha) \quad \text{Ec. 48}$$

2.3 Métodos no isotermos (dinámicos).

Para determinar los factores que intervienen en la ecuación de velocidad, a partir de los datos experimentales se utilizan procedimientos ligeramente diferentes según se parta de experiencias isotermas o no isotermas. Con respecto a los procesos no isotermos, que son los que principalmente se han utilizado, los clasificaremos en los que permiten obtener resultados a partir de un único ensayo termogravimétrico, o los que precisan de varios ensayos a distintas velocidades de calentamiento.

2.3.1 Métodos basados en una única curva, diferenciales.

Admitiendo que se cumple la ecuación de Arrhenius, ya se ha indicado que el denominado “triplete cinético” [MENCZEL, J.D., 2009], la función $f(\alpha)$, y las constantes A y E_a son desconocidas. A partir de datos experimentales de velocidad de reacción, $d\alpha/dt$, se van probando expresiones para la función $f(\alpha)$ y se comprueba la bondad del ajuste. Por ejemplo si se supone orden de reacción, $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, y se toman logaritmos:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad \text{Ec. 49}$$

Por regresión lineal múltiple se obtienen los parámetros cinéticos, A , E_a y n . Esta forma de trabajar sería aplicable a reacciones que transcurren de forma isoterma o no. En esta ecuación se basa la idea de que una única curva termogravimétrica (TG) permite determinar los parámetros cinéticos. Este método es quizás el más directo, pero presenta varios problemas: uno de ellos es el ruido que suele acompañar a la derivada, otro inconveniente es que no se puede representar en un plano para comprobar la bondad del ajuste. En el caso de orden de reacción la representación sería tridimensional y los datos se ajustarían a un plano en vez de una recta.

Sobre esta idea de orden de reacción, Freeman y Carroll [FREEMAN, E.S., 1958 y 1969] proponen calcular la derivada de la ecuación 49, respecto a la inversa de la temperatura

$$\frac{d[\ln(d\alpha/dt)]}{d(1/T)} = - \frac{E_a}{R} + n \cdot \frac{d[\ln(1-\alpha)]}{d(1/T)} \quad \text{Ec. 50}$$

o respecto a $\ln(1-\alpha)$.

$$\frac{d[\ln(d\alpha/dt)]}{d[\ln(1-\alpha)]} = n - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{d(1/T)}{d[\ln(1-\alpha)]} \quad \text{Ec. 51}$$

Este método permite visualizar en un plano las gráficas anteriores, determinar la energía de activación y el orden de reacción como pendiente u ordenada en origen, dependiendo de la derivada que se ha escogido. El mayor problema es que esta segunda derivada añade mucho ruido, por lo tanto error y dispersiones muy grandes. Hay que tener unas curvas con poco ruido para que el método sea fiable.

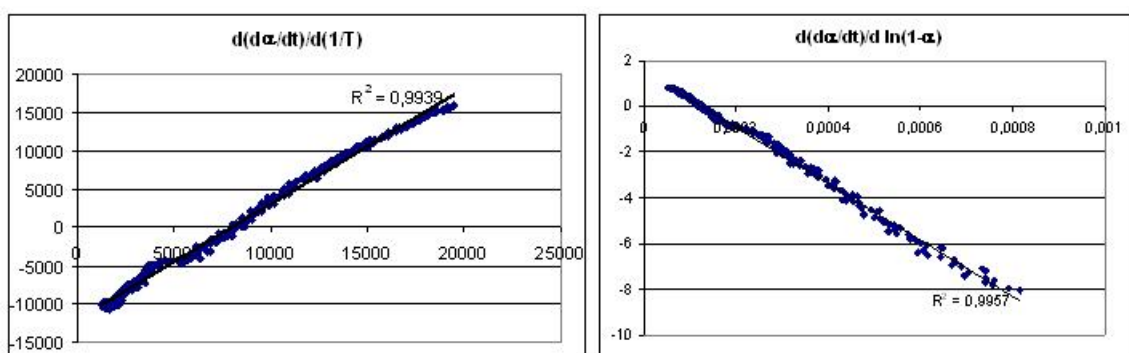


Figura 17 Gráficas Freeman y Carroll PUR-poliéster en argón a 20 °C/min

Como ejemplo las gráficas de la figura 18 corresponden a las dos derivadas anteriores de una curva de descomposición de un poliéster uretano en argón calentado a 20 °C/min y suavizada mediante componentes logísticas. Obsérvese que la curva del avance de reacción, figura 17, apenas presenta ruido, pero este es muy marcado en las gráficas de Freeman y Carroll. Las líneas de trazos, en la gráfica de α y da/dt acotan el intervalo de α , de 0,1 a 0,9, donde se ha aplicado las ecuaciones de Freeman y Carroll.

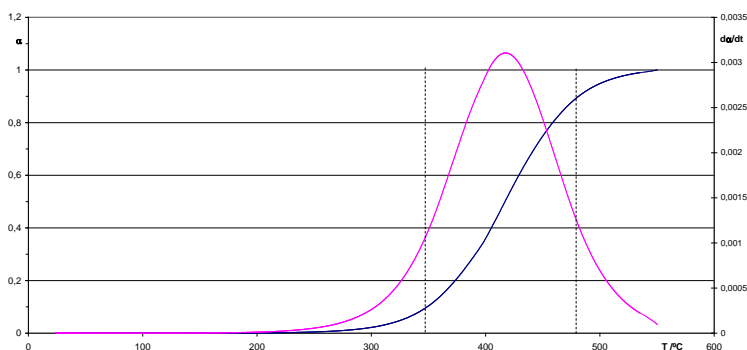


Figura 18 avance de reacción y su derivada para el PUR-poliéster a 20 °C/min en argón

Jerez [JEREZ, A. A., 1983] propone una mejora a este método basándose en el hecho de que el punto donde la velocidad es máxima su derivada es cero, y recordando que, la recta de regresión pasará por el punto determinado por las media de las x y de las y:

$$\bar{Y} = n - \frac{E}{R} \bar{X} \quad \text{Ec. 52}$$

se obtienen n y Ea con un error menor.

2.3.2 Métodos basados en una curva: integrales

Otra posibilidad es integrar la ecuación de Arrhenius en este caso se diría que se usan métodos integrales, para ello se reescribe la ecuación:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int A \cdot e^{-Ea/R \cdot T} \cdot dt \quad \text{Ec.53}$$

Si se diseñan las experiencias de forma que el proceso sea *isotermo*, la integral del segundo miembro es inmediata:

$$\int A \cdot e^{-Ea/R \cdot T} \cdot dt = A \cdot e^{-Ea/R \cdot T} \cdot \int dt = A \cdot e^{-Ea/R \cdot T} \cdot t = k(T) \cdot t \quad \text{Ec. 54}$$

La metodología para determinar $f(\alpha)$, A y Ea se puede descomponer en dos etapas. En una primera hay que buscar aquella función que haga que la integral $\int d\alpha/f(\alpha)$ sea una función lineal con el tiempo. En segundo lugar, una vez conocida la función, se realizan experiencias a distintas temperaturas, para obtener los valores de la constante k a temperaturas conocidas y así poder determinar A y Ea , representando el $\ln k$ frente a la inversa de la temperatura absoluta:

$$k(T) = A \cdot e^{-Ea/RT} \Rightarrow \ln k(T) = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 55}$$

Para la función $f(\alpha)$, se han propuesto del orden de 20 ecuaciones, alguna de estas expresiones [BROWN, M., 1988]:

Tabla 4 Algunos modelos cinéticos

Ecuación	Expresión
<i>Johnson- Mehl- Avrami- Erofeev</i>	$n \cdot (1 - \alpha)^n \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^m$
<i>Sestak – Berggren</i>	$\alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^p$
<i>difusión 1_Dimensión</i>	$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\alpha}$
<i>difusión 2_Dimensiones</i>	$(-\ln(1 - \alpha))^{-1}$
<i>difusión 3_Dimensiones</i>	$\frac{3}{2} \cdot \frac{(1 - \alpha)^{2/3}}{(1 - (1 - \alpha)^{1/3})}$
<i>Esfera reduciéndose</i>	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$

La expresión de Sestak-Berggren resulta ser una expresión genérica que en función del valor los exponentes, m , n , p se convierte en las otras. Algunos trabajos [ŠIMON, P., 2011] le niegan un significado cinético, la consideran sólo una expresión que ajusta bien.

Ya se ha comentado que algunos autores [CONESA, J., 2000; ESPERANZA, M. M., 1999; FONT, R., 2001] prefieren trabajar con la masa en vez del avance de reacción, en este caso la función $f(w)$ toma las expresiones:

Tabla 5 Expresiones cinéticas en función de la masa

1.-Curvas con deceleración	
<i>ley potencial</i>	$n(1 - w)^{1-1/m}$
<i>Ley exponencial</i>	$(1 - w)$
2.- Curvas sigmoideas	
<i>Avrami-Erofeev</i>	$nw(-\ln(w))^{1-1/m}$
<i>Prout-Tomkins</i>	$(1 - w)^n \cdot w^m$
3.- Curvas de aceleración	
3.1.- Basadas en modelos geométricos	
<i>Contracción de área $n=2$</i>	$n(w)^{1-1/n}$
<i>Contracción de volumen $n=3$</i>	
3.2.- Basados en mecanismos de difusión	
<i>Unidimensional</i>	$0,5/(1 - w)$
<i>Bidimensional</i>	$(-\ln(w))^{-1}$
<i>Tridimensional</i>	$\frac{3}{2} \cdot w^{2/3} (1 - w^{1/3})^{-1}$
<i>Ginstling-Brounshtein</i>	$\frac{3}{2} (w^{-1/3} - 1)^{-1}$
3.3.- Orden de reacción	
<i>Primer orden</i>	w
<i>Orden n</i>	w^n

Pero para procesos no isoterms, en que la temperatura varía con el tiempo, la integral $\int A \cdot e^{-Ea/RT} dt$ tiene dos variables: el tiempo y la temperatura. Por ello se necesita establecer una relación entre ambas. Normalmente se trabaja de forma que la temperatura varíe de forma lineal con el tiempo:

$$T = T_o + \beta \cdot t \rightarrow \frac{dT}{dt} = \beta \rightarrow dt = \frac{dT}{\beta} \quad \text{Ec. 56}$$

donde β es la velocidad de calentamiento, °C/min (K/s en unidades del S.I.). Si se hace esta sustitución, la expresión queda en función de la temperatura, pero esta integral no tiene primitiva:

$$\int A \cdot e^{-Ea/RT} \cdot dt = \int \frac{A}{\beta} e^{-Ea/RT} \cdot dT \quad \text{Ec. 57}$$

La integral sería inmediata si $dt = dT/(\beta \cdot T^2)$ [ŠESTÁK, J., 1973], pero no es normal calentar así.

Dickinson [DICKINSON, C.F., 1999] propone realizar el siguiente cambio de variable:

$$x = \frac{E}{RT} \Rightarrow dx = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T^2} dT \quad \text{Ec. 58}$$

y se reescribe la integral en función de x:

$$\int \frac{A}{\beta} e^{-Ea/RT} \cdot dT = \frac{A}{\beta} \int \frac{e^{-x}}{x^2} \cdot \frac{R}{Ea} dx = \frac{A}{\beta} \cdot \frac{R}{Ea} \int \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad \text{Ec. 59}$$

a esta integral se le suele denominar p(x):

$$\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = p(x) \quad \text{Ec. 60}$$

integrando por partes:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \quad \text{Ec. 61}$$

La parte integral tampoco puede ser calculada analíticamente pero es una función matemática bien conocida llamada integral de la función exponencial $E_1(x)$, que es numéricamente igual que otra función $-E_i(-x)$ para la que se han publicado series y tablas aproximadas [ABRAMOWITZ, M., 1972].

A partir de estas integrales, se han propuesto varias expresiones aproximadas. Heal [DICKINSON, C.F., 1999] y otros, en 1999, proponen la utilización de polinomios de Chebyshev para su cálculo con ordenadores y revisa alguna de las aproximaciones publicadas anteriormente, en especial la que Senum y Yang habían propuesto, en 1977, para el cálculo de $p(x)$ ³:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} \cdot \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad \text{Ec. 62}$$

Otras expresiones son:

Doyle [DOYLE, C.D., 1962]:

$$\ln(p(x)) = -5,33 - 1,05 \cdot x \quad x > 20 \quad \text{Ec. 63}$$

En logaritmos decimales:

$$\log(p(x)) = -2,315 - 0,4567 \cdot x \quad x > 20 \quad \text{Ec. 64}$$

Asintóticas:

$$p(x) = (e^{-x}/x^2) \cdot [1 - 2!/x + 3!/x^2 - 4!/x^3 + \dots + (-1)^n(n+1)!/x^n] \quad \text{Ec. 65}$$

Actualmente el uso de ordenadores permite el cálculo numérico de esta función.

³ Por cierto, como anécdota, hay un error en el coeficiente de x en el numerador es 86 y no 88, como marca [PÉREZ-MAQUEDA, L.A., 2000] en su trabajo.

2.3.3 Métodos basados en varias velocidades de calentamiento.

Los métodos basados en una única curva de calentamiento conducen, a veces, a parámetros sin significado debido al fuerte efecto de compensación de los parámetros cinéticos (A , E_a , n) cuando admiten el modelo de orden de reacción [KOGA, N.,1992; SERRA, R., 1998].

Otra forma de trabajo consiste en preparar una serie de experiencias a distintas velocidades de calentamiento. Lo que permite obtener la energía de activación como paso previo para elegir el modelo cinético.

2.3.3.1 Método de Kissinger

Uno de los métodos más usados es el de Kissinger [KISSINGER, H.E., 1957; SERRA, R., 1998] basado en el desplazamiento del máximo de la velocidad de reacción con la velocidad de calentamiento, si β es la velocidad de calentamiento, α_p y T_p son el avance de reacción y la temperatura a la que se alcanza el máximo (pico):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{R \cdot A}{E}\right) g'(\alpha) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_p} \quad \text{Ec. 66}$$

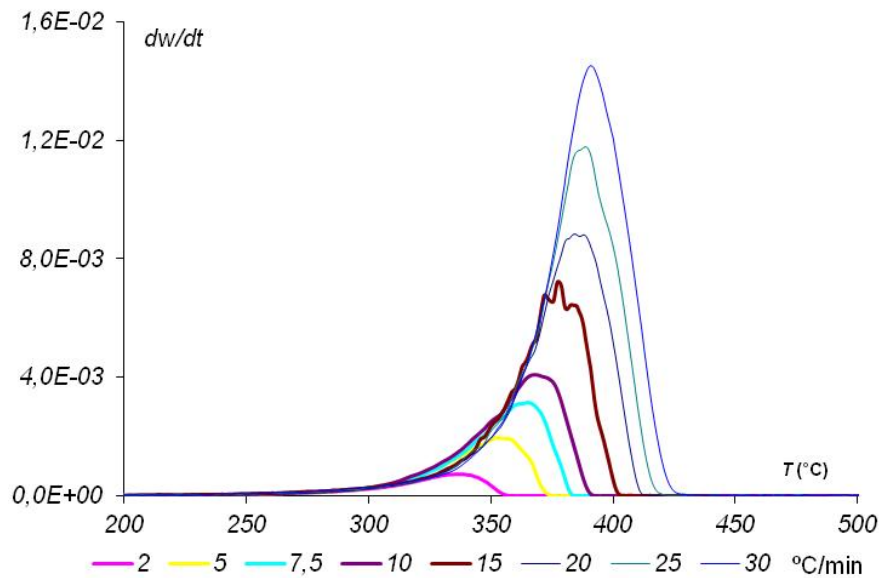


Figura 19 Método Kissinger por desplazamiento del pico

2.3.3.2 Métodos isoconversionales.

Los métodos isoconversionales se basan en estudiar el desplazamiento de las curvas TG realizadas a distintas velocidades de calentamiento. Suponiendo que el mecanismo de la reacción no cambia al variar la velocidad de calentamiento, permite determinar la energía de activación independientemente de la expresión de la función $f(\alpha)$, son métodos *model-free*. Asimismo, se puede observar si la energía de activación aparente, se mantiene constante con el avance de la reacción.

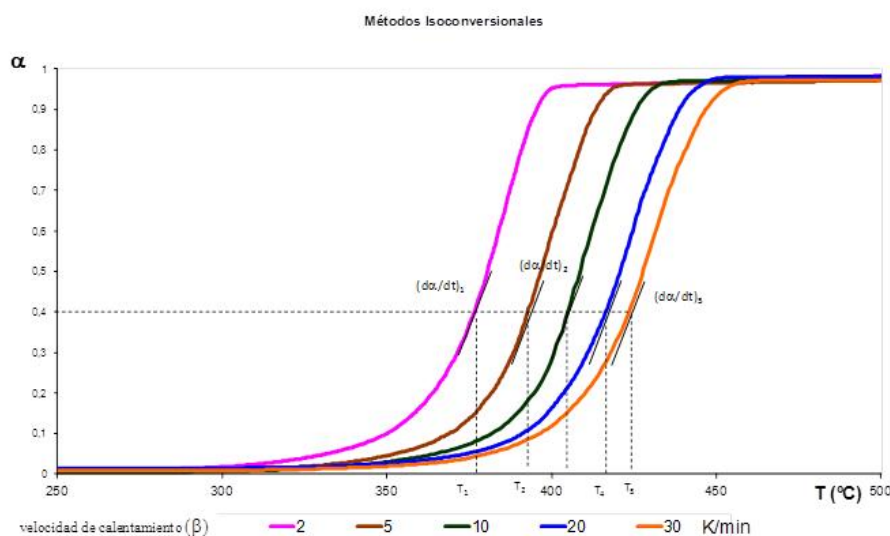


Figura 20 Fundamento de los métodos isoconversionales

Barton [BARTON, J.M., 1974] propone que a partir de una serie de curvas termogravimétricas realizadas a distintas velocidades de calentamiento se puede calcular la energía de activación, independientemente de la expresión de la función $f(\alpha)$, si ésta no varía al cambiar esta velocidad. Supóngase que a una velocidad de calentamiento β_1 se alcanza un grado de conversión determinado, α , a una temperatura T_1 en ese instante la velocidad de reacción es $(d\alpha/dt)_1$, para otra velocidad de calentamiento β_2 el mismo grado de conversión se alcanzará a la temperatura T_2 y con la velocidad $(d\alpha/dt)_2$. Si se toman logaritmos en la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-E_a/RT} f(\alpha) \rightarrow \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(f(\alpha)) \quad \text{Ec. 67}$$

Si se cumple la ecuación de Arrhenius y el mecanismo de la reacción $[f(\alpha)]$ no cambia entre las temperatura T_1 y T_2 :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1 = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T_1} + \ln(f(\alpha)) \quad \text{Ec. 68}$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2 = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T_2} + \ln(f(\alpha)) \quad \text{Ec. 69}$$

Restando estas expresiones:

$$\ln\left(\frac{(d\alpha/dt)_1}{(d\alpha/dt)_2}\right) = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{Ec. 70}$$

Lo que permite determinar energías de activación y comprobar si estas varían con el avance de reacción, si lo hace indicaría un proceso complejo.

Friedman [FRIEDMAN, H.L., 1967], y Flynn y Wall [FLYNN, J.H., 1966] proponen un método isoconversional en que se miden las velocidades de reacción $(d\alpha/dt)$ y las temperaturas a las que se alcanzan varios avances de reacción. Si la representación del $\ln(d\alpha/dt)$ frente al inverso de la temperatura absoluta es una recta, su pendiente es $-Ea/R$.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i = \ln(A \cdot f(\alpha)) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T_i} = b - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T_i} \quad \text{Ec. 71}$$

$$b = \ln(A \cdot f(\alpha)) \quad \text{Ec. 72}$$

Si se conoce la expresión de la función $f(\alpha)$ se podrían calcular el resto de los parámetros cinéticos.

Ozawa [OZAWA, T. A., 1965], reescribe la ecuación de Arrhenius para integrar la función de la temperatura, recordando la Ec. 56 relativa a la velocidad de calentamiento (β)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-Ea/RT} f(\alpha) \rightarrow \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_{t_0}^t e^{-Ea/RT} dt = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-Ea/RT} dT \quad \text{Ec. 73}$$

Como se indica en el apartado de los métodos integrales, la integral en función de la temperatura no tiene solución analítica, por lo que Ozawa la integra a partir de la aproximación de Doyle (1962):

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^T e^{-E_a/RT} dT \approx \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT \approx \frac{AE_a}{\beta \cdot R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad Ec. 74$$

Trabajando de forma isoconversional la integral $\int d\alpha/f(\alpha)$ debería tener valores constantes. Si se sustituye en la Ec. 64 en forma de logaritmos decimales, obtenemos una relación lineal del $\log(\beta)$ con la inversa de la temperatura absoluta.

$$\log\left[\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] = \log\left[\frac{AE_a}{\beta \cdot R}\right] + \log\left[p\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right] = -\log\left[\frac{AE_a}{R}\right] - \log(\beta) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad Ec. 75$$

$$\log(\beta) = -\log\left[\frac{AE_a}{R}\right] - \log\left[\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad Ec. 76$$

$$\log(\beta) = cte - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad Ec. 77$$

Si se realizan ensayos a distintas velocidades de calentamiento y se escoge un valor de avance de la reacción, la pendiente de la representación del logaritmo de la velocidad de calentamiento frente a la inversa de las temperaturas absolutas a las que se alcanzan estos grados de conversión debería dar una recta de cuya pendiente permite el cálculo de la energía de activación. Este proceso se puede repetir a otros grados de avance y comprobar si la energía de activación se mantiene constante durante la descomposición térmica.

2.3.3.3 Integración numérica de la ecuación de velocidad

Otra posibilidad es recurrir a métodos numéricos para realizar la integral de la ecuación de Arrhenius, el más sencillo sería el método de Euler [SIMMONS, G.F., 1990]. Si se trabaja con la masa (w):

$$-\frac{dw}{dt} = A \cdot e^{-E_a/RT} f(w) \Rightarrow dw = -A \cdot e^{-E_a/RT} f(w) \cdot dt \quad Ec. 78$$

En el método de Euler se cambian las diferenciales por pequeños incrementos:

$$\Delta w = w_i - w_{i-1} = -A \cdot e^{-E_a/RT} f(w) \cdot \Delta t \quad Ec. 79$$

El cálculo del punto w_i : se realiza sumando al punto anterior el incremento Δw :

$$w_i = w_{i-1} + \Delta w = w_{i-1} - A \cdot e^{-Ea/RT_{i-1}} f(w_{i-1}) \cdot \Delta t \quad \text{Ec. 80}$$

La forma de trabajo sería:

- Suponer un modelo para la función $f(w)$, y a partir de los valores iniciales de la masa y temperatura ir obteniendo los puntos sucesivos. Aplicándolo, como ejemplo, al modelo de orden de reacción:

$$\begin{aligned} w_{i=0} &= w_o \\ T_i &= T_{i-1} + \beta \cdot \Delta t \\ w_i &= w_{i-1} - A \cdot e^{-Ea/RT_{i-1}} \cdot w_{i-1}^n \cdot \Delta t \end{aligned} \quad \text{Ec. 81}$$

- Se escogen unos valores para A , E_a , n , y para Δt , este último cuanto más pequeño mejor, y se calcula la masa a los intervalos de tiempo, Δt , desde el valor $t=0$ hasta el tiempo necesario para alcanzar la temperatura final.
- Se establece una función diferencia entre la masa experimental, w_{exp} , y la masa calculada por la integración numérica $w(t)$:

$$F = \sum (w(t) - w_{\text{exp}}(t))^2 \quad \text{Ec.82}$$

- Se varían los parámetros cinéticos de forma que esta diferencia sea mínima. Se podrían utilizar dos formas: minimizar el error absoluto, tal como se ha escrito en la expresión Ec.82, o minimizar el error relativo:

$$F = \sum \left(\frac{w(t)}{w_{\text{exp}}(t)} - 1 \right)^2 \quad \text{Ec. 83}$$

Trabajar con el error absoluto supone dar mayor peso a los puntos iniciales, donde las masas son mayores.

El método de Runge-Kutta es otro método numérico para la resolución de ecuaciones diferenciales, que se considera de orden superior [CARNAHAN, B., 1979; SIMMONS, G.F., 1990] respecto al método de Euler, y está basado desarrollo en serie de Taylor. La aproximación de cuarto orden es una de las más utilizadas.

Su aplicación a la variación de la masa de un reactivo se basa en plantear la ecuación diferencial que describa la velocidad de pérdida de masa, $dw/dt = f(w, t)$, y a partir de las condiciones iniciales ($t=t_0, w=w_0$) permite calcular el valor de la masa a intervalos de tiempo t_n . Para ello dividimos de tiempo en tramos iguales de valor h , y a partir de unas condiciones iniciales $w_0(t_0)$ se calculan los siguientes. En la aproximación de cuarto orden se calculan 4 términos, de la siguiente forma:

Sea w_n el valor de la función, f , en un punto “n”, los 4 términos son:

$$rk_1 = f(t_n, w_n) \quad Ec. 84$$

$$rk_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, w_n + h \cdot \frac{rk_1}{2}\right) \quad Ec. 85$$

$$rk_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, w_n + h \cdot \frac{rk_2}{2}\right) \quad Ec. 86$$

$$rk_4 = f\left(t_n + h, w_n + h \cdot rk_3\right) \quad Ec. 87$$

El punto siguiente, $n+1$, será :

$$w_{n+1} = w_n + \frac{h}{6} \cdot (rk_1 + 2 \cdot rk_2 + 2 \cdot rk_3 + rk_4) \quad Ec. 88$$

El proceso se repite de forma iterativa hasta alcanzar la temperatura final del proceso. Al igual que se comentó en el método de Euler se establece una función diferencia entre los valores experimentales y los calculados, minimizando esta diferencia a base de modificar los parámetros cinéticos.

Esta aproximación se puede hacer mediante programas específicos o el complemento *solver* de algunas hojas de cálculo como Excel o Gnumeric.

Se ha optado por minimizar el error absoluto, y no hacer, por ejemplo, máximo el coeficiente de correlación pues esto no sería adecuado para nuestro caso. Se ha comprobado que un valor más alto en el coeficiente de correlación no siempre coincide con el mejor ajuste.

En las gráficas de la figura 21 se ha realizado el ajuste por el método de Runge-Kutta a tres reacciones consecutivas de orden “n”, se ha minimizado la suma de los errores

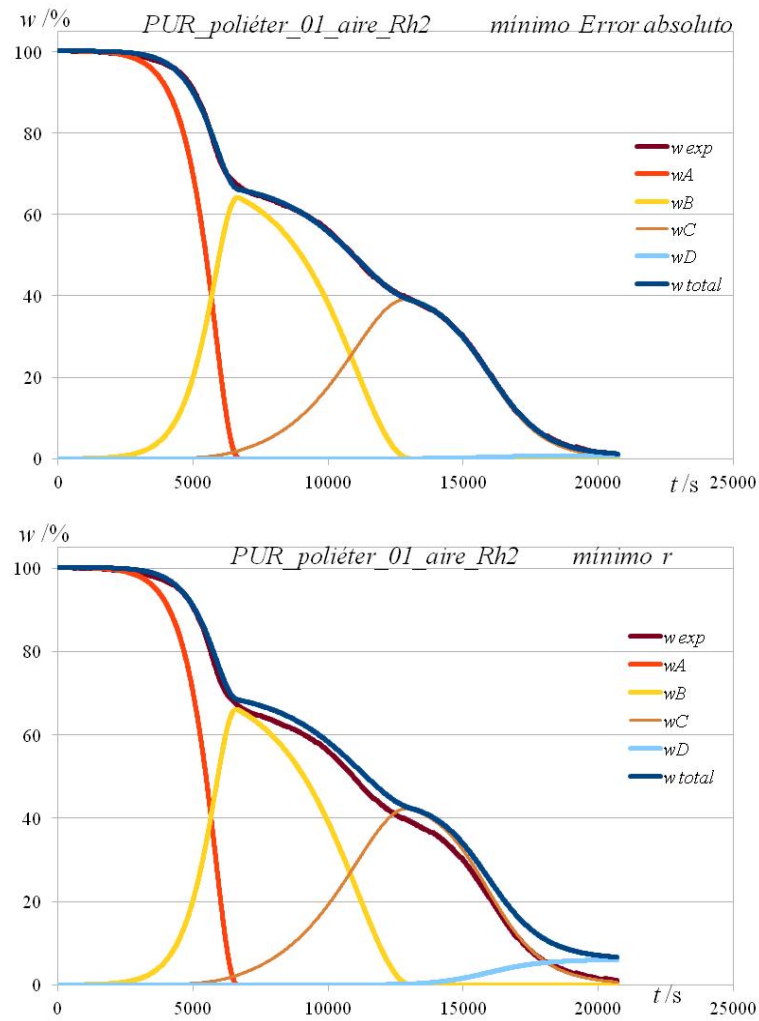


Figura 21 Ajuste por el método de Runge-Kutta a tres reacciones consecutivas (arriba) minimizando el error absoluto, (abajo) maximizando el coeficiente de correlación, r .

absolutos según la Ec.82 o bien se ha maximizado el coeficiente de correlación “ r ”, los resultados se recogen en la tabla siguiente, tabla 6:

Tabla 6 Comparación de resultados de los ajustes minimizando el error absoluto o maximizando el coeficiente de correlación

	Minimizando <i>Error absoluto</i>			Maximizando <i>coef. correlación</i>		
n=	0,644	0,607	1,819	0,611	0,560	1,980
conversión	0,673	0,602	0,019	0,697	0,626	0,139
Ln(A) =	33,535	12,000	28,906	34,360	10,804	31,148
Ea(kJ/mol) =	184,000	98,858	241,110	187,180	91,649	258,481
	<i>E_{ab}</i>	<i>E_r</i>	<i>r</i>	<i>E_{ab}</i>	<i>E_r</i>	<i>r</i>
a optimizar:	457,298	3,6342	0,9999547	45233,3	4665,3	0,9999582

2.3.4 Aplicación al análisis termogravimétrico.

Como hemos comentado en el análisis termogravimétrico el equipo realiza medidas de la masa y la temperatura a intervalos prefijados de tiempo, por lo tanto cada medida además de indicar el tiempo recoge datos de masa y temperatura.

Por derivación numérica, se puede calcular la velocidad de la reacción que es la pendiente de la curva TG en cada punto. Los equipos suelen hacerlo, en concreto el Rheometric utiliza la aproximación [Rheometric, Manual del equipo]:

$$\left(\frac{dw}{dt} \right)_i = \frac{8 \cdot (w_{i+1} - w_{i-1}) + (w_{i+2} - w_{i-2})}{8 \cdot (t_{i+1} - t_{i-1}) + (t_{i+2} - t_{i-2})} \quad Ec. 89$$

El método de diferenciación numérica implica la aparición de un ruido en su cálculo como ejemplo se muestra el ensayo de la figura 22.

En el ensayo de la figura 22, realizado sobre el poliéter uretano en aire con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min se procedió de la siguiente manera:

- Se despreciaron los puntos correspondientes a 125 y 419 °C, donde el ruido era más marcado.
- Se realizó la diferenciación numérica, curva en azul claro.
- Se realizó un suavizado, con una aplicación del equipo, basada en una transformada rápida de Fourier, curva verde. Como vemos el ruido, aunque reducido, se mantiene.

- Se realizó un ajuste de la curva TG a una suma de las funciones logísticas, la derivada analítica de estas funciones logísticas se representa como la curva continua. El procedimiento seguido se describe a continuación.

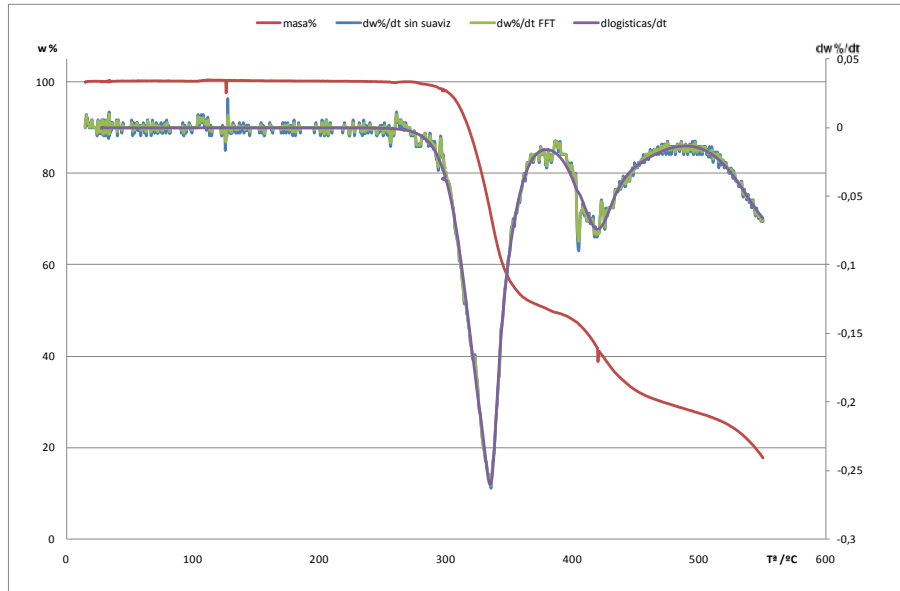


Figura 22 PUR poliéter a 10 °C/min en aire

2.3.4.1 Ecuaciones logísticas

Naya [NAYA, S., 2003], propuso que una curva descomposición térmica, se puede expresar como suma de funciones logísticas según la expresión:

$$Y(x) = \sum_{i=1}^k w_i f(a_i + b_i \cdot x) + K \quad \text{Ec. 90}$$

$Y(x)$ es la función que representa la curva de pérdida de masa, y que se expresa como suma de funciones del tiempo, donde i indica cada una de funciones logísticas, o escalones, que se toman para descomponer la curva TG. A cada función w_i le denomina componente logística (LC) y tienen la expresión:

$$w_i f(a_i + b_i \cdot x) = w_i \frac{e^{(a_i + b_i \cdot x)}}{1 + e^{(a_i + b_i \cdot x)}} \quad \text{Ec. 91}$$

Donde a_i , b_i y K son parámetros ajustables, cuyo significado es:

- w_i es, prácticamente, la fracción de masa que se descompone en el proceso i .
- a_i da la localización en el eje de abscisas de la máxima velocidad de pérdida de masa.
- b_i es el valor de la velocidad máxima de pérdida de masa.
- K es una constante que se añade en caso de que el residuo no se haya eliminado completamente en el ensayo termogravimétrico.

La sustitución de la curva termogravimétrica por esta suma de funciones logísticas permitiría eliminar el ruido de los ensayos al poder realizar una derivación analítica eliminando así los errores típicos de las derivadas numéricas de las curvas experimentales.

Cuando Artiaga y col. desarrollaron el programa *polysolver* [ARTIAGA, R., 2009] se reescribieron las componentes logísticas, quedando la expresión de la siguiente manera:

$$Y(x) = \sum \frac{w_i \cdot e^{(c_i - x)/d_i}}{1 + e^{(c_i - x)/d_i}} + K = \sum \frac{w_i}{1 + e^{(x - c_i)/d_i}} + K \quad \text{Ec.92}$$

Donde x puede ser el tiempo o la temperatura. En el programa *polysolver* x es el tiempo.

La representación de cada una de estas funciones es una curva que desciende de una asíntota horizontal, hasta el valor cero al que llega también de forma asintótica, figura 23.

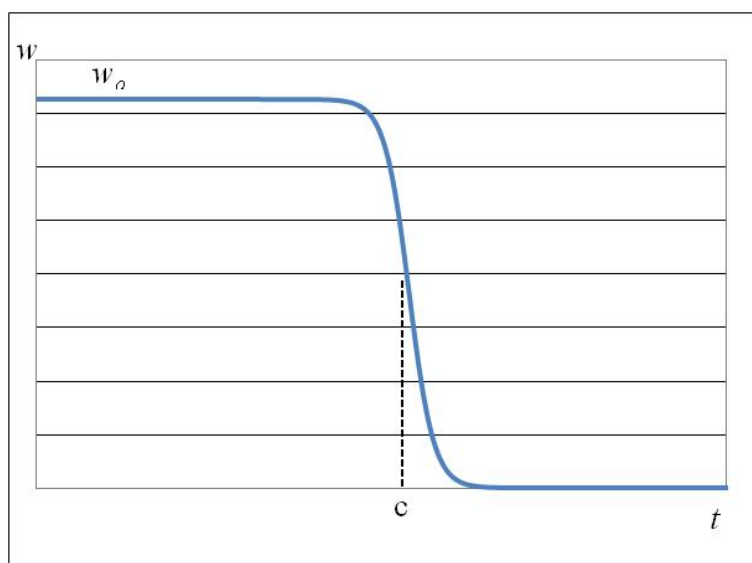


Figura 23 Gráfica de una función logística

$Y(x) = w(t)$ es la masa a cada instante, si $x \rightarrow \infty$, $w(x) \rightarrow 0$; w_i , c_i y d_i son parámetros ajustables, que se calculan minimizando la diferencia entre los datos experimentales y los calculados con una expresión similar a la Ec.82. El significado físico de los parámetros es:

- w_i es la masa inicial, la masa que desaparece en la etapa i ($i=1,2,..5$). Corresponde a la altura del escalón.
- c es la abscisa (tiempo o temperatura) del punto de inflexión de la curva TG⁴ o bien aquella coordenada a la que se alcanza la máxima velocidad de pérdida de masa para esa componente y coincide con el consumo de la mitad de la masa inicial $w_i(x=c_i)=w_i/2$.
- d es la pendiente, dw/dx , en el punto de inflexión. Si d es grande la pérdida es más suave ya que hay una relación inversa entre este coeficiente y la pendiente, si $x = c_i \rightarrow (dw/dx) = -w_i/4d_i$. Sus unidades serán las mismas que x y c de forma que el exponente sea adimensional.

El número de funciones logísticas depende del grado de aproximación que se desee lograr. Además del programa *polysolver* para ajuste entre los datos experimentales y la suma de las funciones logísticas se han hecho pruebas con los programas estadísticos como *SPSS*, *Splus45*, *Fityk*, y con las hojas de cálculo *Excel* o *Gnumeric*.

La expresión utilizada es similar a la ecuación de Verhulst, que propuso para describir el crecimiento de una población en que los recursos son limitados [LEDDER, G., 2006], en que a la velocidad de crecimiento específica, o velocidad por unidad de masa, se le impone una limitación lineal.

$$\frac{1}{w} \frac{dw}{dt} = a - b \cdot w \quad \text{Ec. 93}$$

Además de la ecuación de Verhulst existen otras expresiones de funciones logísticas, como las que se indican en la Tabla 7 [ZILL, D.G., 1997]. Esta forma de trabajar es como si

⁴ La 2ª derivada $d^2w/dt^2 = -w_i \cdot (\beta/d)^2 \cdot \exp[(T-c)/d] \cdot \{1 - \exp[(T-c)/d]\} / (1 + \exp[(T-c)/d])^3$

el proceso de descomposición se llevase a cabo por varias reacciones paralelas [BARBADILLO, F., 2007].

Tabla 7 Algunas ecuaciones logísticas

Autor	Expresión	
	Diferencial: $dw/dt=$	Integrada: $w(t) =$
Verhulst	$w(a - b \cdot w)$	$\frac{a \cdot c \cdot e^{at}}{1 + b \cdot c \cdot e^{at}}; c = \frac{w_o}{1 - b \cdot w_o}$
Gompertz	$w(a - b \cdot \ln(w))$	$e^{a/b} \cdot e^{-ce^{-bt}}$
Logística generalizada	$r \cdot w \left[1 - \left(\frac{w}{K} \right)^b \right]$	$K \left(1 - e^{(d-abt)} \right)^{-1/b} \cdot si \ a, b > 0$

En la expresión de Verhulst la velocidad específica es cero si $w=a/b$, mientras que sería igual a a si w tiende a cero. Si se compara la expresión de Verhulst con el modelo cinético de orden de reacción para procesos isoterms, se observan ciertas similitudes:

- En orden uno la velocidad de reacción, $-dw/dt$, es proporcional al reactivo presente, $k \cdot w$, si se divide por la masa, encontramos que la velocidad específica, velocidad por unidad de masa, es constante:

$$-\frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dt} = k \quad Ec. 94$$

- Si la reacción fuese de orden dos, la velocidad específica sería proporcional a la masa de reactivo presente.

$$-\frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dt} = k \cdot w \quad Ec. 95$$

La ecuación Ec. 93 de Verhulst de puede reescribirse:

$$-\frac{dw}{dt} = b \cdot w^2 - a \cdot w \quad Ec. 96$$

De esta forma la ecuación de velocidad de reacción recuerda a una ecuación compleja, formada por una reacción de descomposición de segundo orden y una inversa, de formación de primer orden.

Conviene recordar que en la ecuación de Arrhenius k , la velocidad específica varía con la temperatura, mientras que Naya utiliza la ecuación integrada para representar la variación de la masa con el tiempo cuando la temperatura varia linealmente con el tiempo ($\beta=cte$).

3 Objetivos y plan de trabajo

En el presente trabajo se trata de estudiar las curvas termogravimétricas en régimen dinámico de dos tipos de poliuretanos (poliéster uretano y poliéter uretano) con objeto de:

- Determinar el número de etapas de degradación tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante de ambas clases de poliuretanos.
- Estudiar la influencia de factores como la velocidad de calentamiento, la masa inicial de muestra y la naturaleza del crisol en las curvas termogravimétricas.
- Establecer las ecuaciones cinéticas que rigen el proceso. Para ello, se realiza una comparación entre diversos métodos cinéticos existentes en la bibliografía para establecer cuál de ellos describe el fenómeno con mayor exactitud. Se emplearán, principalmente métodos diferenciales como el método de regresión múltiple, el método de Freeman y Carroll, métodos isoconversionales (Ozawa, Kissinger y Friedman). También se aplicará el método integral basado en el análisis de Runge-Kutta.
- Asimismo, se llevarán a cabo ensayos termogravimétricos isotermos de manera aislada con objeto de complementar los datos obtenidos en los ensayos dinámicos antes descritos.
- En cada caso se calcularán los valores de los parámetros cinéticos basados en la ecuación de Arrhenius (energía de activación, factor preexponencial), así como la expresión en función de la masa.
- Por otra parte, se emplearán modelos estadísticos basados en funciones logísticas con objeto de comprobar si los parámetros de dichas ecuaciones tienen algún tipo de relación con los parámetros cinéticos y experimentales. También, se verificará si los valores de los parámetros logísticos obtenidos para las curvas termogravimétricas (TG) son válidos para sus curvas derivadas (DTG) y viceversa.

Como etapas del plan de trabajo se prevén las siguientes:

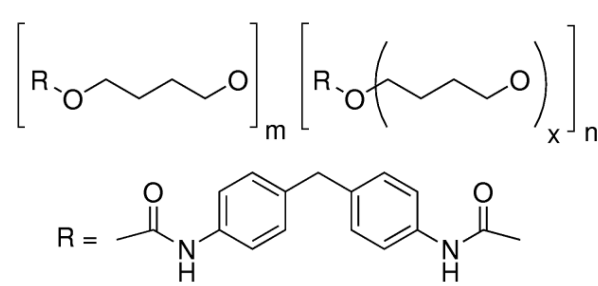
- Estudio previo de los reactivos mediante análisis térmico. Se realizarán ensayos en modo dinámico y calentamiento escalonado (*stepwise*) de ambos poliuretanos.
- Influencia de la masa inicial de la muestra. Se realizarán ensayos en que se varía la masa inicial, dentro del margen de trabajo de los equipos (miligramos) manteniendo constante el resto de parámetros experimentales.
- Influencia del material del crisol (platino o aluminio). Se realizarán ensayos con crisoles de aluminio que es el habitual de trabajo en el equipo *STA1500*, y de platino, que es el habitual en el equipo *TA2950*. También se estudiará la posibilidad usar crisoles de aluminio en el *TA2950*.
- Influencia de la velocidad de calentamiento. Se realizarán ensayos a distintas velocidades de calentamiento dentro del rango de trabajo de los equipos, aumentándolas o reduciéndolas según los datos que se obtengan de los resultados experimentales.
- Influencia de la atmósfera oxidante (aire) o inerte (argón) a distintas velocidades de calentamiento.
- Influencia de la demora en la realización del ensayo, se realizarán ensayos variando el tiempo desde el momento de corte de la probeta hasta el inicio del ensayo en la termobalanza para estudiar si se ven afectados por oxidación u otros fenómenos en la superficie del poliuretano.
- Realización de los ensayos por termogravimetría que permitan obtener datos acerca de la estabilidad térmica de los poliuretanos para posteriormente utilizarlos en el estudio de la cinética de su degradación.

4 Método Experimental

4.1 Poliuretanos

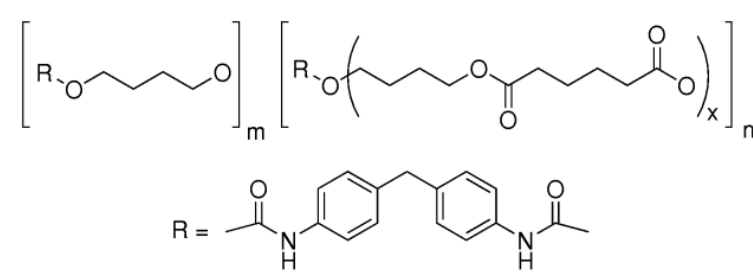
Se han utilizado dos tipos de poliuretanos suministrados por *Sigma-Aldrich*:

- Un poliéter uretano, basado en el MDI, que corresponde al poli[4,4'-metilenbis(fenil isocianato)-alt-1,4-butanodiol /politetrahidrofurano] y cuya fórmula es



Su densidad es de 1 150 kg/m³ y un punto de reblandecimiento de 104° C

- Un poliéster uretano, también basado en el MDI, que corresponde al poli[4,4'-metilenbis(fenil isocianato)-alt-1,4-butanodiol /poli(butileno adipato)] cuya fórmula es:



Su densidad es de 1 220 kg/m³ y un punto de reblandecimiento de 80,6 °C

4.2 Termobalanzas

Se ha trabajado con dos termobalanzas distintas:

- Analizador Térmico Simultáneo STA 1500 *Rheometric* (TGA-DTA), de balanza vertical.
- Termobalanza TA Instruments 2950 TGA HR, de balanza vertical.

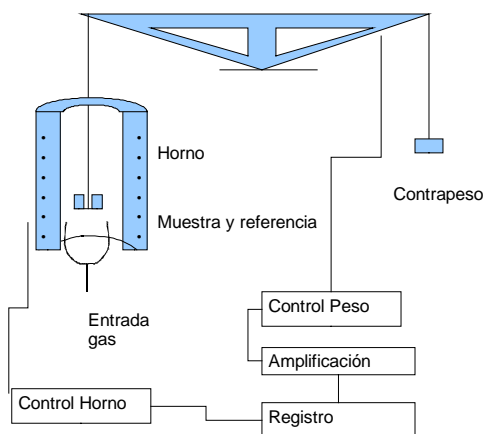


Figura 24 Esquema termobalanza

Breve descripción de los equipos.

El equipo para el análisis termogravimétrico consta básicamente de:

- Balanza en uno de cuyos brazos está la muestra dentro de un horno.
- Sistema de flujo de gases para controlar la atmósfera.
- Sistema de control de la temperatura del horno.

Normalmente las balanzas usadas en estos equipos miden masas del orden de miligramos. La muestra está en el interior del horno, mientras el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente de él. En general se basan en el principio de balance nulo (*null balance*).

En caso de desequilibrio de la balanza, uno de los brazos lleva un dispositivo que disminuye la intensidad de luz que llega a unos fotodiodos. Esto produce una corriente que al circular por una bobina, en cuyo interior hay un imán permanente unido al brazo de la balanza, restaura la posición de equilibrio de la balanza, por el efecto de inducción de la

bobina sobre el imán. La corriente que se utiliza en la bobina para equilibrar la balanza es amplificada y se utiliza para registrar la variación de masa de la muestra.

El caso del *TGA2950* el brazo de la balanza es una pieza rómbica de aluminio de cuyos extremos cuelgan los hilos que mantienen la tara y la muestra en suspensión. El brazo está unido a un sensor de movimiento similar al sistema bobina-imán utilizados en los galvanómetros que le mantiene en equilibrio por un servosistema controlado ópticamente. En caso de desequilibrio por pérdida o ganancia de masa en la muestra, dos placas situadas en los extremos de la balanza regulan la cantidad de luz procedente de una fuente de radiación infrarroja (diodos LED infrarrojos) restableciendo, de esta manera, su equilibrio. Esta variación de masa va acompañada de un aumento o disminución de la corriente enviada al sensor de movimiento que gira el brazo de la balanza hasta su posición horizontal. La corriente necesaria para producir este giro es proporcional al cambio de masa en la muestra que registra el equipo. El sensor de movimiento está montado en la placa de un circuito

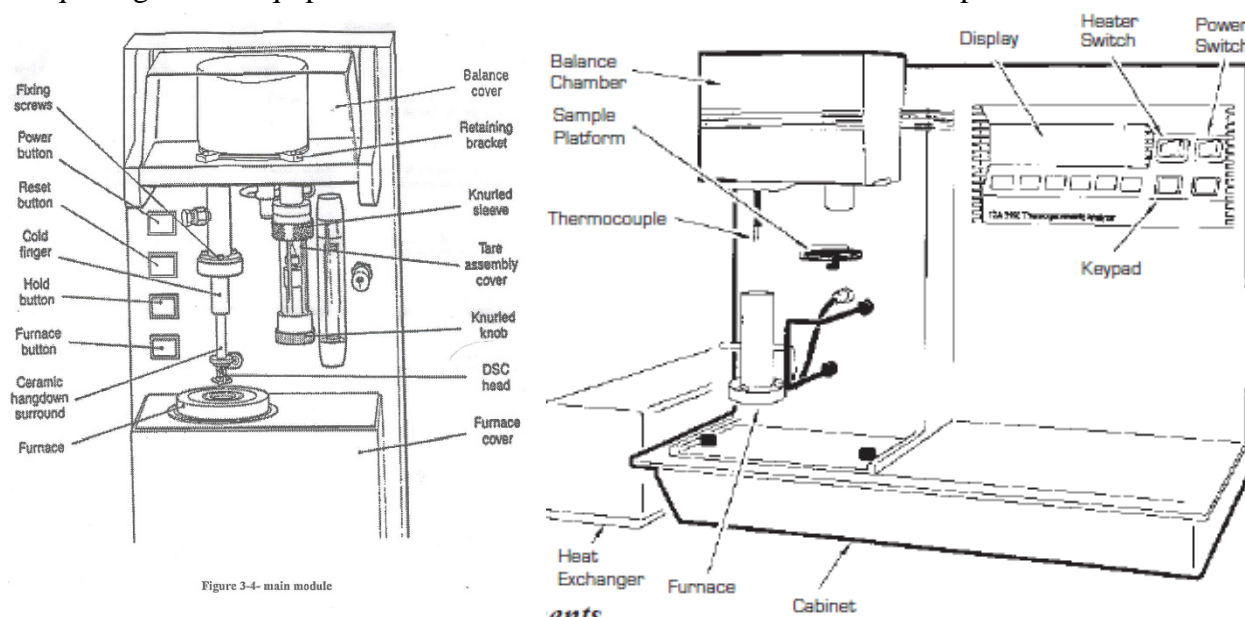


Figura 25 Esquema balanza *STA1500* (izqda.) y *TA2950* (dcha.) (de los manuales de los equipos)

impreso que detecta su posición y con ayuda de un circuito analógico lo mantiene en la posición de equilibrio.

En la tabla 8 se pueden ver las características técnicas de los dos equipos empleados. Hay que decir que el sistema de carga de la muestra está automatizado en el caso del *TGA2950*, mientras que es manual en el *STA1500*. El *TGA2950* puede trabajar en dos rangos

de masa, de 0 a 100 mg, o de 0 a 1 g, el cambio de rango lo realiza automáticamente el equipo.

Ambos equipos trabajan desde la temperatura ambiente. El control de la temperatura se realiza en el *TGA2950* mediante un termopar vertical colocado próximo sobre la muestra y en el caso del *STA1500* hay dos termopares colocados debajo de los crisoles de la muestra y de la referencia, pudiendo medir la diferencia de temperatura entre ambos crisoles.

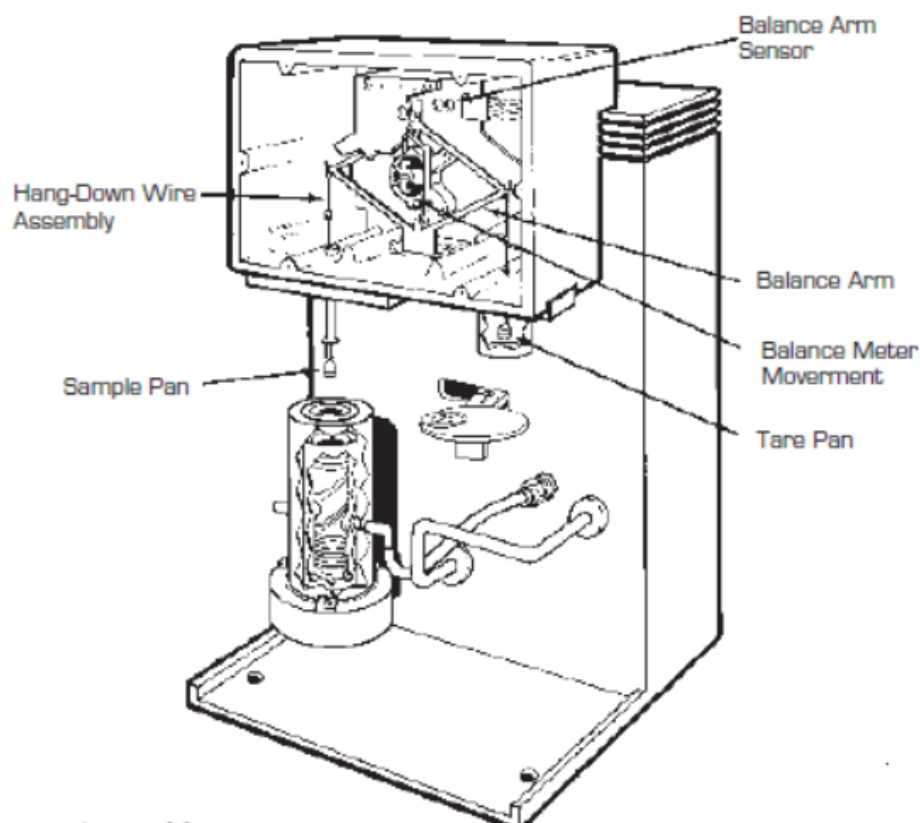


Figura 27 Esquema balanza TA2950

Brazos de la balanza
Sensor de movimiento
Hilo Soporte muestra
Hilo Soporte tara

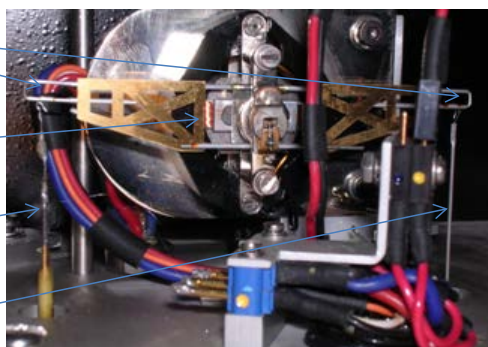


Figura 26 Brazos de la balanza del STA1500

Para evitar que los gases desprendidos puedan dañar a la balanza el *TGA2950* dispone de un sistema de purga con gas inerte, mientras que el *STA1500* dispone de un dedo frío.

En todos los casos se ha trabajado en corriente de gas, atmósfera dinámica, que retira los gases producidos durante la reacción con el objeto de evitar las posibles reacciones reversibles entre los gases y las fases condensadas. El caudal de los gases en los equipos ha sido de 50 mL/min. Las atmósferas han sido de aire seco en ambos equipos y los de gas inerte, argón, se han realizado en el equipo *STA1500*.

Se ha observado que las velocidades de calentamiento experimentales presentan una ligera desviación con respecto a las programadas. En las tablas "Ensayos realizados" tablas 19 a 21 en las que se recogen los datos de los ensayos realizados, se indican las velocidades programadas y las reales determinadas a partir de la pendiente de la curva de calentamiento. Se observa que el equipo *TA2950* mantiene mejor las velocidades programadas que el *STA1500*, y este tiene una desviación mayor en las velocidades de calentamiento altas.

Tabla 8 Características de los equipos

	TA instruments	Rheometric
Equipo	Termobalanza <i>TGA2950</i> (Hi-Res)	Analizador Térmico Simultáneo STA-1500
Termopares	Platinel II® Vertical próximo a la muestra	Pt-Rh, bajo las cápsulas muestra/referencia
Temperatura máxima	800 °C	1500 °C
Velocidad de calentamiento	0,01 a 200 °C/minuto	0,2 a 60 °C/minuto
Rango masa	0-100 mg/0-1000 mg automático.	0-400 mg
Forma del crisol	Cestillo 10 mm	Cápsulas abiertas /cerradas
Material del crisol	Pt(aluminio, alúmina)	Al (cuarzo, Pt, alúmina)
Sistema de refrigeración del agua	Intercambiador de calor	Baño termostático
Carga de la muestra	Automático	Manual

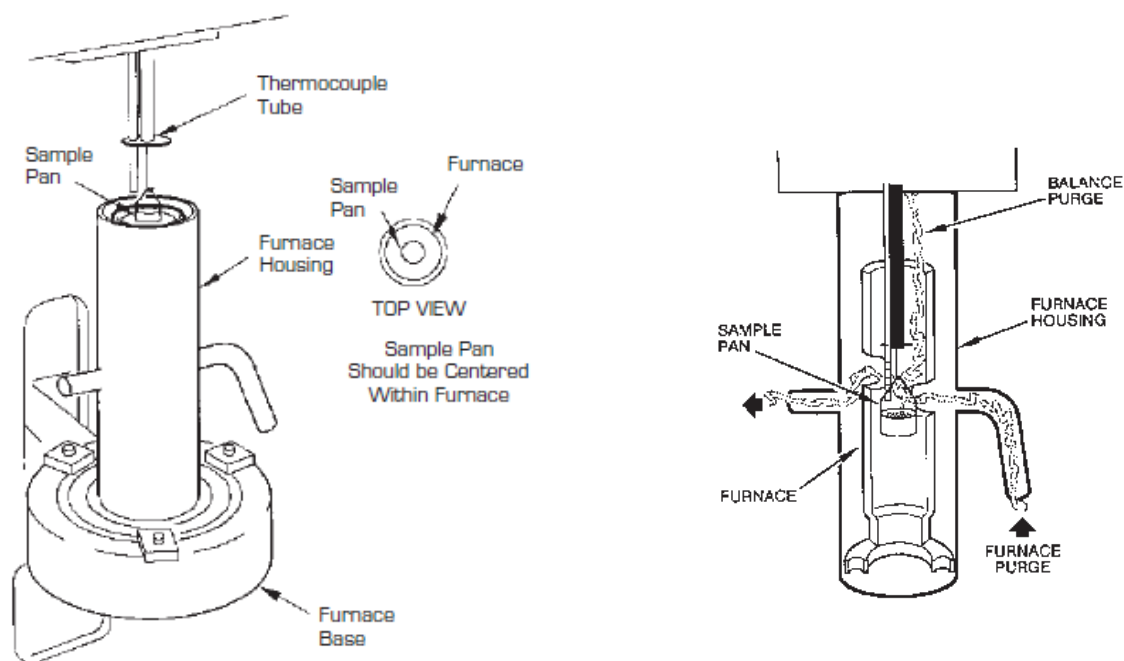


Figura 28 Detalle del horno (izqda.) y sistema de circulación de gases (dcha.), equipo TA2950, (del manual)

4.3 Preparación de las muestras

Los poliuretanos se presentaban cortados en forma de pequeños trozos. Para introducirlos en los crisoles se cortaron con una cuchilla, para los ensayos realizados en el *STA1500*, o con un cortaprobetas, en los ensayos llevados a cabo en el *TGA2950*, el cual consistía en un sacabocados que debía cortar muestras cilíndricas de varios diámetros pero, debido a la presión ejercida en el corte, las muestras tenían forma de troncocónica.

Los crisoles utilizados fueron:

- Crisol de aluminio, de forma cilíndrica de 5 mm de diámetro en el *STA1500*.
- Crisol de platino una cestilla de 10 mm de diámetro, en el *TA2950*.

Se hicieron pruebas con crisoles de aluminio encapsulados. Con objeto de permitir la salida de los gases provenientes de la degradación del material, se hacía un pequeño orificio. Sin embargo, el polímero fundido salía hacia el exterior formando una bola negra de material degradado, por lo que se optó por trabajar con los crisoles abiertos para que las

corriente de gas arrastre eliminase los gases producidos en la degradación y, de esta manera evitar los equilibrios químicos entre reactivos y productos gaseosos.

Se ha estudiado la influencia de las siguientes variables experimentales sobre las curvas termogravimétricas:

- Influencia del crisol. Para ver ello, se han llevado a cabo experimentos adicionales con los crisoles de aluminio, de 5 mm colocados sobre el cestillo de platino del equipo *TA2950* (Tabla 21).
- Influencia de la masa: Este estudio se ha realizado en el equipo *TA2950*, variando la masa desde 4 a 14 mg (Tabla 21).
- Influencia de la atmósfera oxidante o inerte. Para ello se han llevado a cabo ensayos en atmósfera oxidante aire (equipos *TA2950* y *STA1500*), e inerte (argón) en el equipo *STA1500* (Tablas 19 y 20).
- Influencia de la velocidad de calentamiento. Se han realizado ensayos desde 2 a 25 °C/min en ambos equipos (*STA1500* Tablas 19 y 20, *TGA2950*: Tabla 21).
- Influencia del tiempo de inicio del ensayo: con objeto de ver posibles efectos sobre la superficie del poliuretano. Para ello se han hecho ensayos con muestras recién cortadas o con un intervalo de tiempo desde el corte de 24, 48 y 72 horas (Tabla 21).

Los ensayos realizados se resumen desde la tabla 19 a la 22 en el apartado “Ensayos realizados”, página 165. Los ensayos dinámicos se agrupan por equipos y por series, los isoterms se recogen en la última tabla.

En estas tablas de los ensayos dinámicos se indica la masa inicial utilizada en cada ensayo, en mg, la velocidad de calentamiento programada y la velocidad experimental determinada de la pendiente de la recta tiempo-temperatura.

Para los ensayos isoterms se indica la temperatura a la que se realizó el ensayo en, °C, la masa inicial y el tiempo de recogida de datos. Los ensayos que se desecharon han sido eliminados de las estas tablas.



5 Resultados y discusión

5.1 Ensayos preliminares.

5.1.1 Análisis de una curva TG dinámica

En la figura 29 se muestran la representación de las curvas termogravimétricas TG y sus derivadas (DTG) para el poliéster uretano a 10 °C en aire y en argón realizados en el equipo *STA1500*. De forma similar en la figura 30, se muestran las correspondientes al poliéter uretano en el mismo equipo y en las mismas condiciones experimentales. Se observa que en ambos polímeros la degradación comienza a una temperatura próxima a los 300°C continuando hasta los 600 °C, en el ensayo de aire pero en corriente de argón a partir de 450 °C la velocidad de degradación decrece mucho. Cuando se alcanzan los 600 °C los porcentajes son próximos al 3 % en aire, pero al 5 % en argón.

Como se puede comprobar, la curva de degradación del poliéter uretano (Figura 30) muestra la existencia de tres etapas perfectamente diferenciadas en presencia de aire y dos en presencia de argón que dan lugar a otros tantos picos en la curva DTG. En el poliéster uretano (Figura 29) la curva TG no presenta una clara distinción entre las etapas, sin embargo, el análisis de la curva DTG muestra que hay dos picos solapados a unos 350 y 550 °C que corresponderían, por lo tanto, a dos etapas de degradación, el pico a 350 °C presenta un *hombro* a poco más de 400 °C.

Los picos que aparecen en la curva derivada están más separados en el caso del poliéter uretano que en el poliéster uretano, pero en ninguno de ellos la separación es completa. La velocidad máxima de pérdida de masa es similar en aire y argón para el poliéster uretano 0,17 y 0,19 %·s⁻¹ pero, en el poliéter uretano es un poco más rápida en flujo de aire (0,29 y 0,20 %·s⁻¹ en aire y argón respectivamente). Esto se pone de manifiesto por el pico más agudo que aparece en la curva DTG del poliéter uretano en aire

Como se puede ver en las figuras 29 y 30, existe un gran ruido en las curvas DTG. Este ruido depende de la velocidad de calentamiento. Algunas veces, y con más frecuencia, en el analizador térmico *STA1500*, aparecen ruidos de punto dispares, tanto en las medidas de masa como en las de temperatura. Los ruidos en la lectura de la masa aparecen como líneas verticales, e introducen un valor desproporcionado en la derivada respecto al tiempo, como ejemplo, se han dejado los que en observan en la figura 29 para el poliéster uretano en aire a 495 °C y en la figura 30, para el poliéter

uretano en argón a 191 y 481 °C, (se ha eliminado el ruido en la derivada). Mientras que los ruidos en la temperatura producen líneas horizontales, por ejemplo en la figura 30, el poliéter uretano en aire presenta un ruido a 38,7 % de masa (425 °C). Se ha optado por no corregir estos puntos, sino despreciarlos.

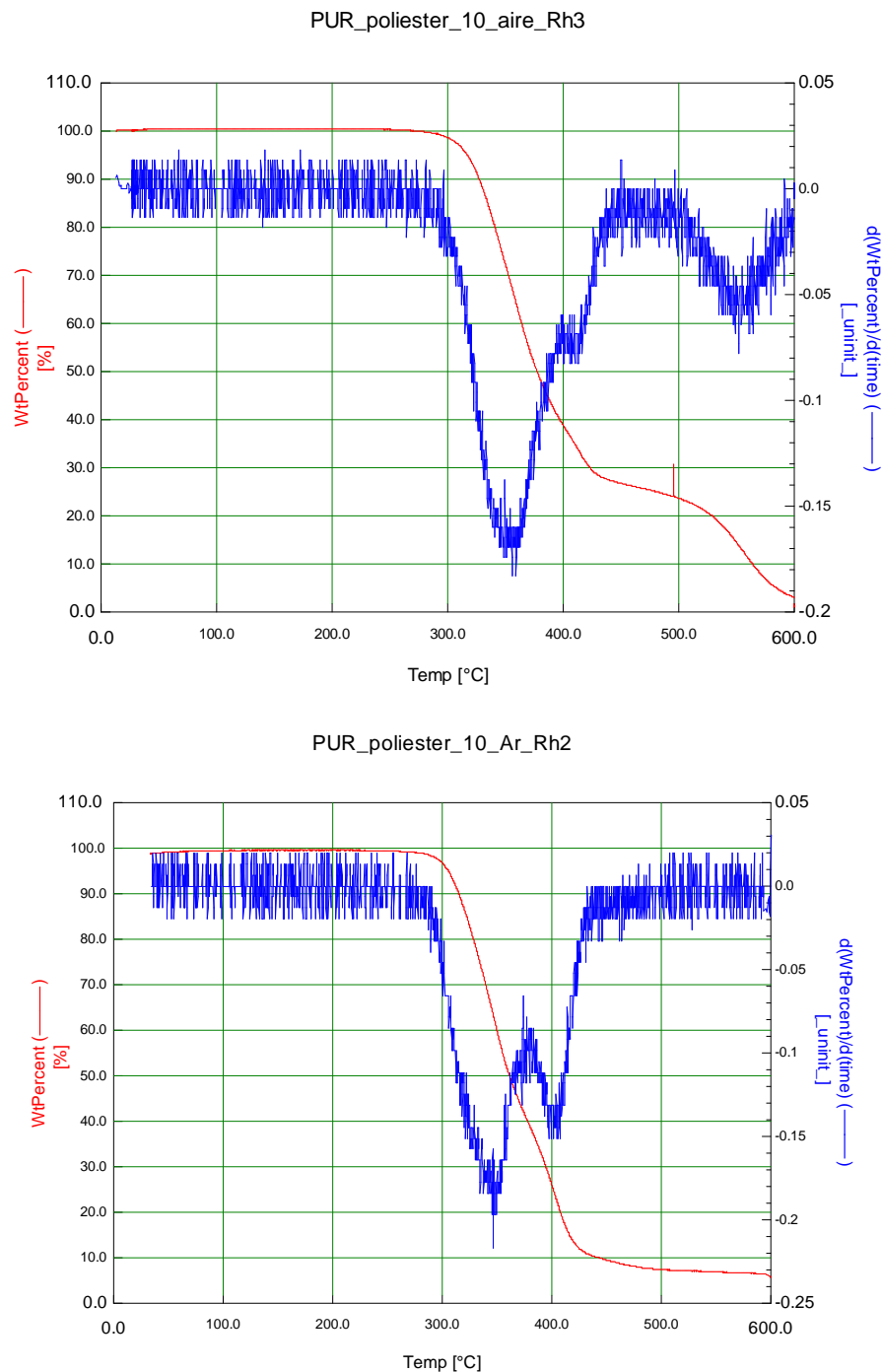


Figura 29 Poliuretano poliéster a 10 °C en aire y en argón, crisol de aluminio, equipo STA1500

Cuando se produce estos ruidos en la masa, el programa de toma de datos que controla el equipo intenta atenuarlo afectando a los cuatro o cinco puntos siguientes en el equipo *STA1500* y, a aproximadamente el doble, en el equipo *TA2950*.

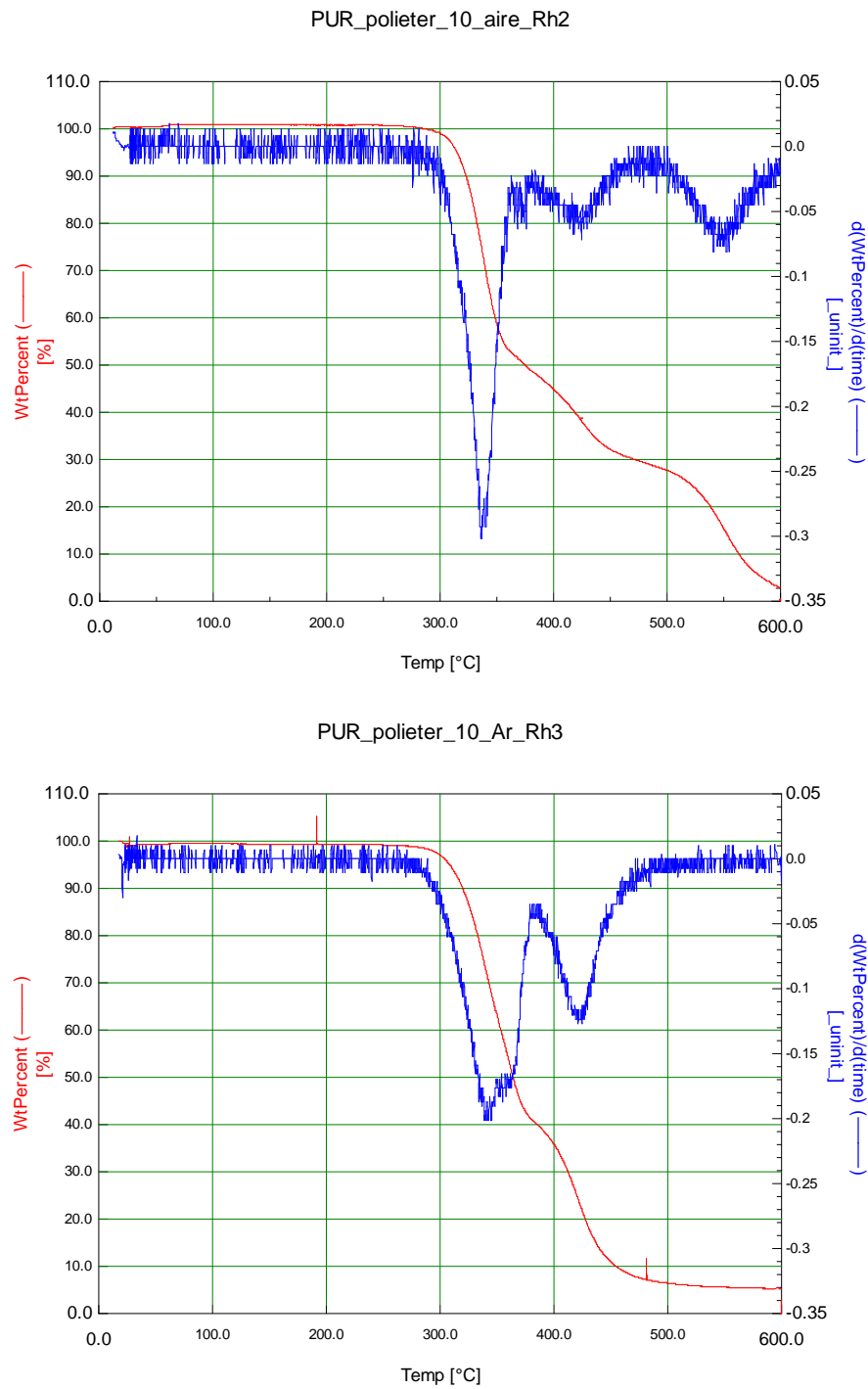


Figura 30 Poliuretano poliéter a 10 °C/min en aire y en argón en crisol de Al, equipo *STA1500*

5.1.2 Demora en la realización del ensayo.

Con objeto de comprobar si existe degradación química, absorción de humedad, envejecimiento superficial del polímero u otros fenómenos en las muestras debidos al medioambiente, se estudió la influencia del tiempo entre la preparación de la probeta y la realización del ensayo. Para ello, se hicieron dos series de análisis en aire a 20 °C/min en el equipo TA2950 con muestras de 6 mg en crisol de platino cuyos ensayos se empezaron justo después del corte, a las 24, 48 y 72 horas en el poliéter uretano y nada más realizado el corte, a las 24 y 72 horas en el poliéster uretano. Como muestra la figura 31 no se observan diferencias significativas.

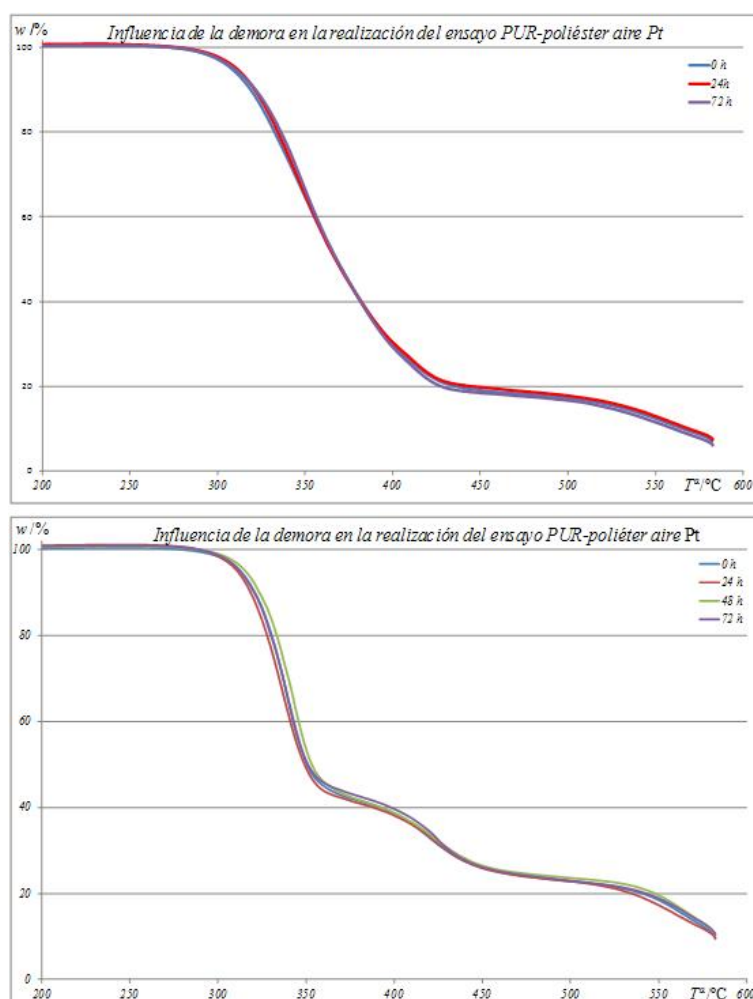


Figura 31 Influencia de la demora en la realización del ensayo (arriba) del el PUR poliéster y el PUR-poliéter (abajo)

5.1.3 Influencia del crisol.

En la figura 32 se estudia la influencia de la naturaleza y forma del crisol. Como se indicó anteriormente, estos ensayos se realizaron para los dos tipos de poliuretano en el equipo TA2950 introduciendo las muestras en crisoles desechables de aluminio sobre el cestillo de platino del equipo o en un crisol de platino a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en corriente de aire. Los ensayos se hicieron por duplicado. Como se observa en la figura de esta página, en el caso del poliéster uretano no existen diferencias significativas entre los dos crisoles, más allá que las achacables a la baja reproducibilidad. En cuanto al poliéster uretano aparece una velocidad ligeramente mayor de degradación a partir de 400 °C cuando se utiliza el crisol de aluminio. La mayor velocidad de degradación que se obtiene en los crisoles de aluminio podría deberse a dos causas: a) el crisol de aluminio tiene menor diámetro (5 mm frente a los 10 mm del crisol platino), y, por lo tanto, la disipación del calor de reacción es más difícil; b) la mayor conductividad térmica del aluminio frente al platino que favorecería la transmisión de energía del horno a la muestra de manera que ésta alcanza antes la temperatura programada.

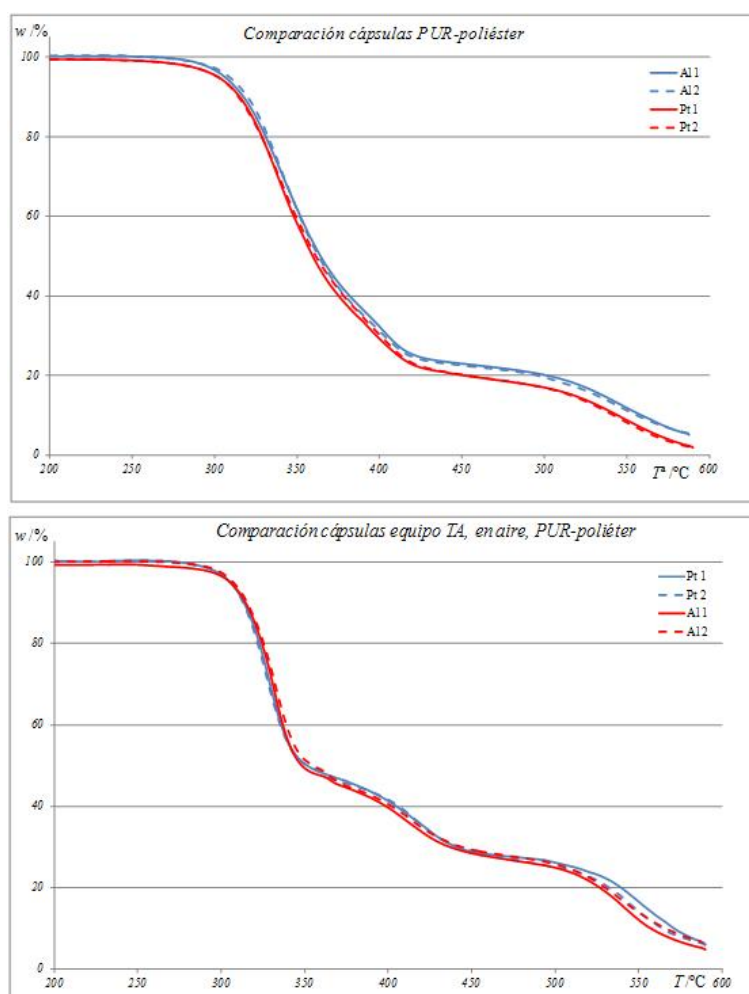


Figura 32 Influencia del crisol platino (Pt) o Aluminio (Al)

5.1.4 Influencia de la velocidad de calentamiento.

Con cada uno de los poliuretanos se han llevado a cabo ensayos en el equipo TA 2950 a velocidades de calentamiento de 2, 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min en aire. Los resultados se muestran en la figura 33 donde se observa que las curvas TG no tienden a seguir una trayectoria similar desplazada a temperaturas más altas, sino que se cruzan. En el poliéster uretano a velocidades de calentamiento lentas, por ejemplo 2 °C/min, la pérdida de masa se inicia poco después de los 200 °C, la velocidad de reacción disminuye a unos 325 °C y se ralentiza otra vez cerca de los 400 °C, temperatura a la cual se ha perdido 70 % de la masa inicial. Posteriormente, se presenta un nuevo aumento en la velocidad de pérdida de masa sobre 475 °C y una estabilización final de la masa alrededor de los 500 °C. A velocidades mayores la degradación del material empieza sobre los 300 °C. Sin embargo, a diferencia de lo que sucede a velocidades lentas el proceso de pérdida de masa solo muestra una sola etapa hasta los 425 °C momento en el que la velocidad de pérdida de masa disminuye considerablemente, para, por último volver a acelerarse en la última etapa. Es decir, a velocidades altas de calentamiento sólo se puede discernir con claridad dos etapas de degradación frente a las tres que se obtienen a velocidades más lentas.

En el caso del PUR-poliéster la degradación comienza poco antes de los 250 °C a una velocidad de calentamiento baja (2 °C/min), presentando la mayor pendiente de la curva TG a 295 °C y una pérdida de masa del 40 % a unos 310 °C. Entre 310 y 350°C el proceso se ralentiza para volver a acelerarse entre 350 y 400 °C en donde se pierde otro 20 % de masa. A velocidades más altas (25 °C/min) la velocidad máxima de degradación aparece aproximadamente a los 340 °C con un pérdida de un 60 % de masa la cual se solapa con la que se producía entre 310 y 400 °C en los ensayos con β más baja (2 y 4 °C/min).

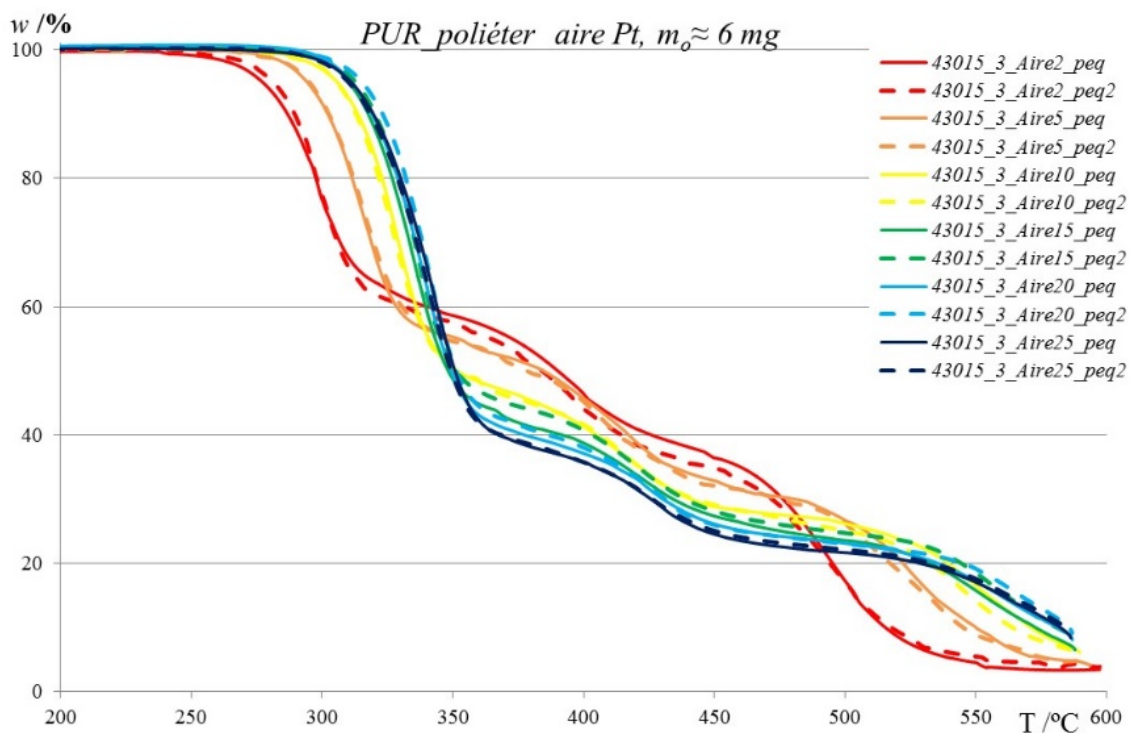
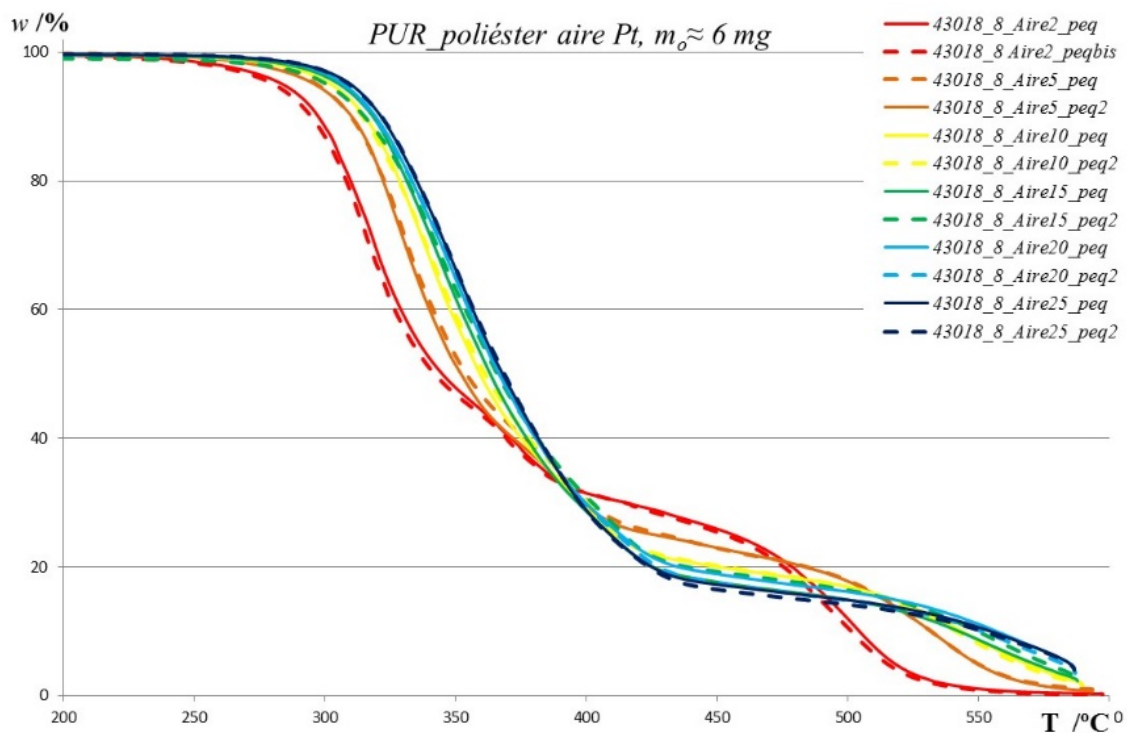


Figura 33 Influencia de la velocidad de calentamiento, poliuretanos poliéster (arriba) y poliéter (abajo), en el equipo TA 2950,

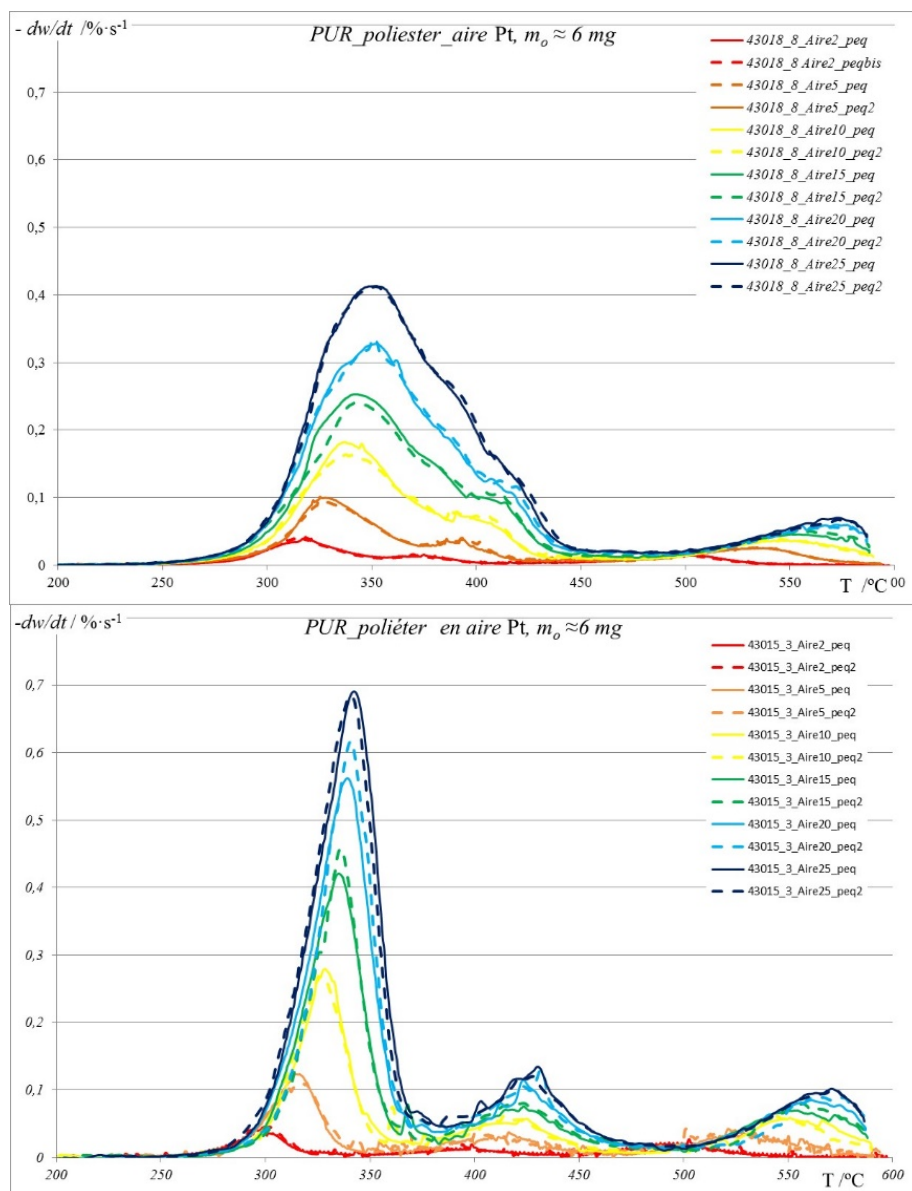


Figura 34 Curvas DTG del PUR poliéster (arriba) y del PUR-poliéter (abajo), series variación de la velocidad de calentamiento en aire equipo TA2950

Del estudio de las curvas DTG (Figura 34) se puede deducir que existen al menos tres etapas de degradación. En el análisis del poliéter uretano el primer pico es mucho más agudo y se desplaza a mayores temperaturas conforme aumenta la velocidad de calentamiento del ensayo (desde 298 a 342 $^{\circ}C$). Además, aparecen otros dos picos entre 400 y 450 $^{\circ}C$ el segundo, y a partir de 500 el tercero. En el caso del PUR-poliéster el segundo pico se intuye que está solapado al pico inicial. En este caso el máximo del pico principal parte de 318 $^{\circ}C$ a 2 $^{\circ}C/min$ y se desplaza hasta 352 $^{\circ}C$ a 20 $^{\circ}C/min$.

5.1.5 Reproducibilidad.

Los ensayos realizados en el equipo TA2950, se han repetido por duplicado y las muestras se han cortado usando un cortaprobetas con la finalidad de que las masas, las formas, y por lo tanto las superficies fuesen similares. El cortaprobetas, que es un cortador circular, debería sacar muestras

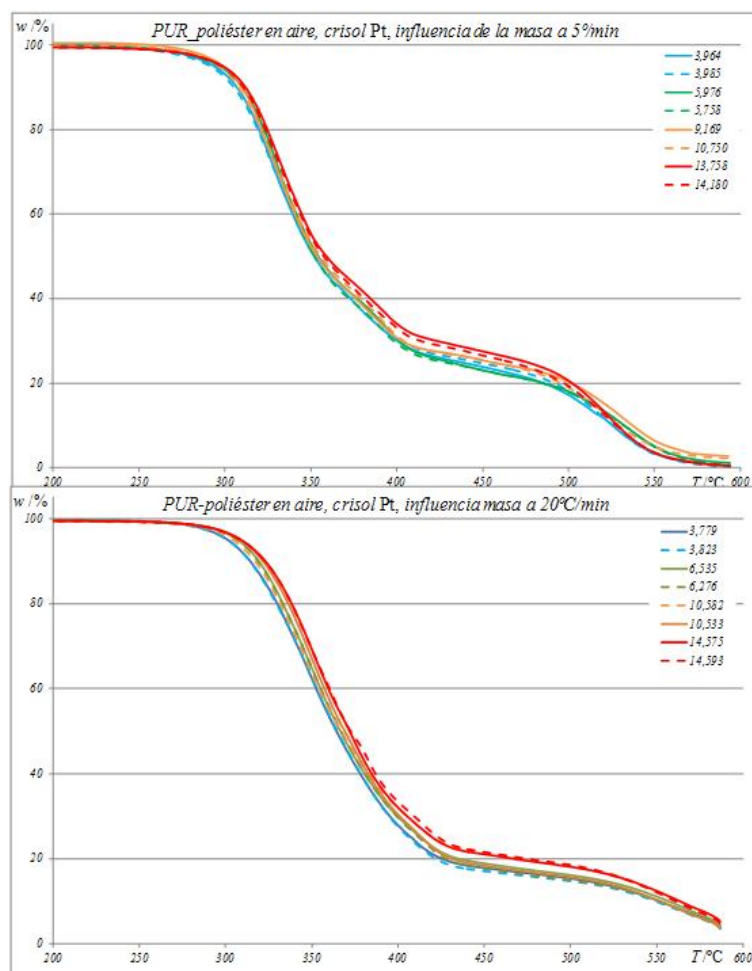


Figura 35 Influencia de la masa inicial PUR-poliéster, en corriente de aire y crisol de Pt, equipo TA2950

cilíndricas, pero debido a la presión adquirirían forma troncocónica. La reproducibilidad no es exacta, como se ve en los ensayos superpuestos a varias velocidades de calentamiento (Figura 33) o en la comparación de crisoles (Figura 32), y, en general, es mayor la reproducibilidad en el equipo TA2950 que en el STA1500. Hay que tener en cuenta, además, que en este último analizador las muestras se cortaban con cuchilla y su geometría no era similar.

5.1.6 Influencia de la masa inicial (tamaño de la muestra).

Para estudiar la influencia de la masa de la muestra en el trazado de las curvas TG se hicieron ensayos en el equipo TA2950 variando la masa entre 3 y 14 mg. Se eligieron dos velocidades de calentamiento: una lenta, 5 °C/min, y otra rápida, 20 °C/min, ya que la descomposición presenta

características distintas, dependiendo del valor de esta variable, como se ha comentado anteriormente (página 72). Los ensayos se llevaron a cabo con crisol de platino y atmósfera dinámica de aire.

Los resultados se muestran en la figura 35 para el PUR-poliéster, y en la figura 36 para el

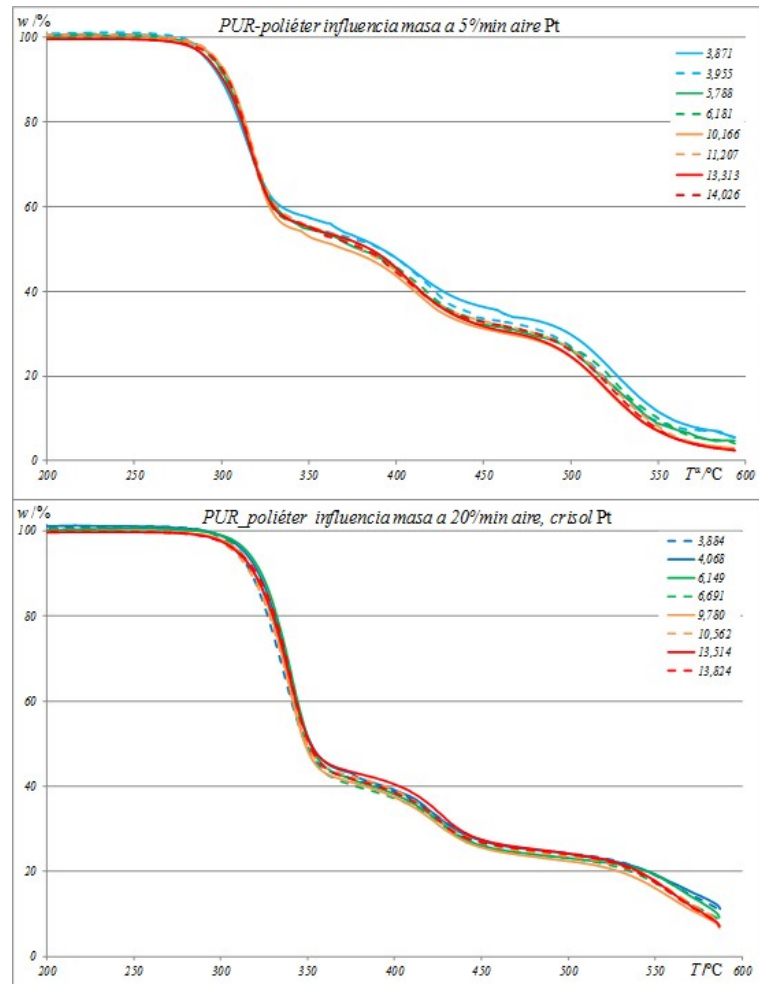


Figura 36 Influencia de la masa inicial PUR-poliéster en corriente de aire y crisol de Pt, equipo TA2950 PUR-poliéster. La única variación significativa se tuvo en el ensayo del poliéster uretano a 5 °C/min donde la degradación fue ligeramente más rápida en la mayor masa (14 mg)

5.1.7 El problema de las burbujas.

Algunas veces, durante la fusión o reblandecimiento de los polímeros la capa más externa se hace más impermeable a los gases y no permite que éstos escapen al exterior. Esto puede provocar la aparición de burbujas, como la que se ve en la figura 38, en las que los gases encerrados van aumentando la presión y dilatan la muestra hasta romperla, momento en el que se produce una súbita pérdida de masa.

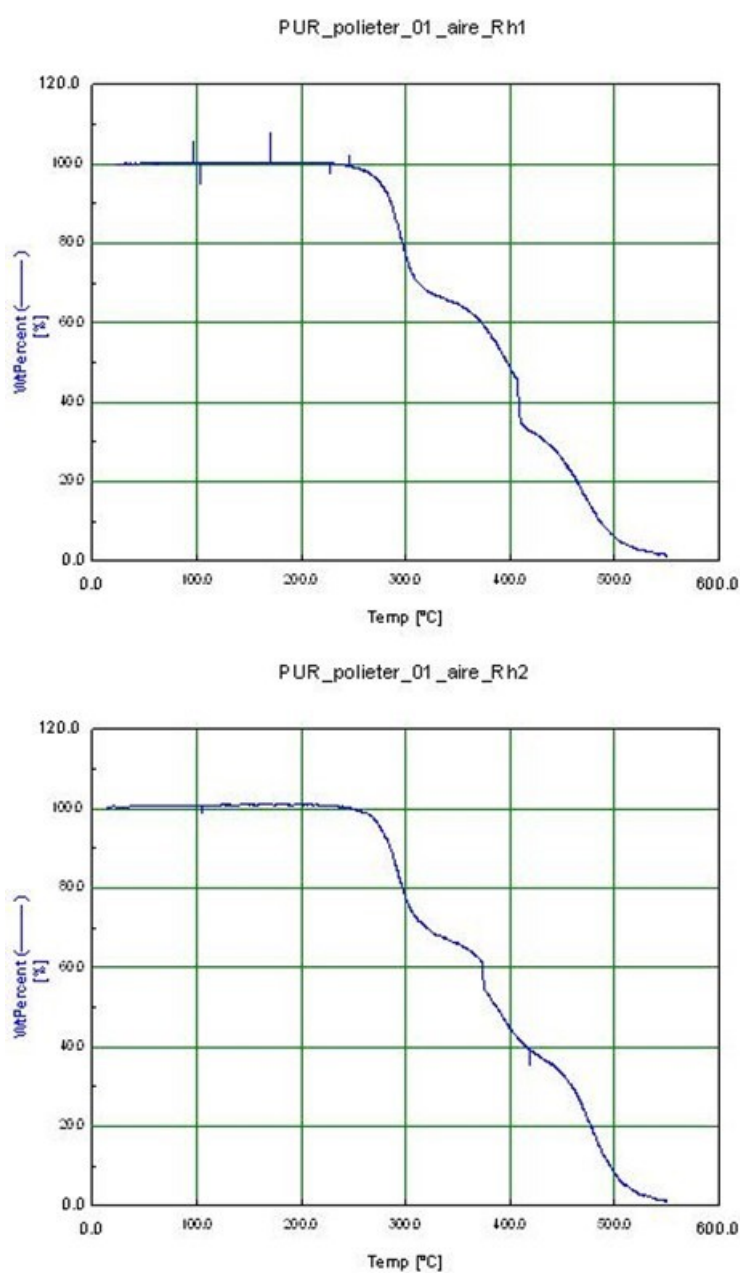


Figura 37 El problema de las burbujas

En las gráficas de la figura 37 se puede ver un ejemplo de este fenómeno. La gráfica superior representa la degradación del poliéter uretano en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. En ella se puede comprobar que a 408 °C hay una brusca caída en la masa de la muestra debida a la formación de burbujas. Esta pérdida de masa no se produce siempre a la misma temperatura. Como se ve en la gráfica inferior, la pérdida de masa, en el duplicado, ocurrió 373 °C.

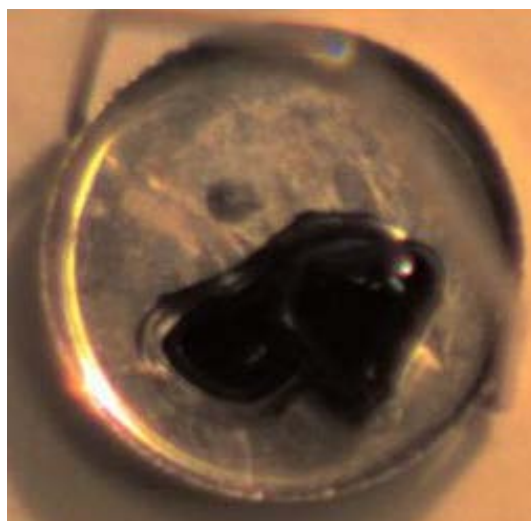


Figura 38 Residuo de un ensayo incompleto,(TA)

5.1.8 Ensayos Isotermos.

En primer lugar, se muestra en la figura 39 las curvas correspondientes al análisis de calentamiento escalonado (*stepwise*) o cuasi-isotermo de las dos clases de poliuretanos estudiados en donde se pueden ver claramente la existencia de cinco etapas de degradación. En estos ensayos se mantiene constante la velocidad de calentamiento [CONESA, J., 2000] hasta que se produce una pérdida de masa, en ese momento el equipo pasa a operar de manera isoterma y mantiene la temperatura hasta que la pérdida de masa es menor que un valor fijado. A partir de aquí retoma el calentamiento hasta que se produce una nueva pérdida, y el proceso nuevamente se repite. Estos ensayos se realizaron con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se detienen si la pérdida de masa es mayor de $0,5\text{ }\%\cdot\text{min}^{-1}$, reanudándose cuando la pérdida de masa es menor de $0,05\text{ }\%\cdot\text{min}^{-1}$.

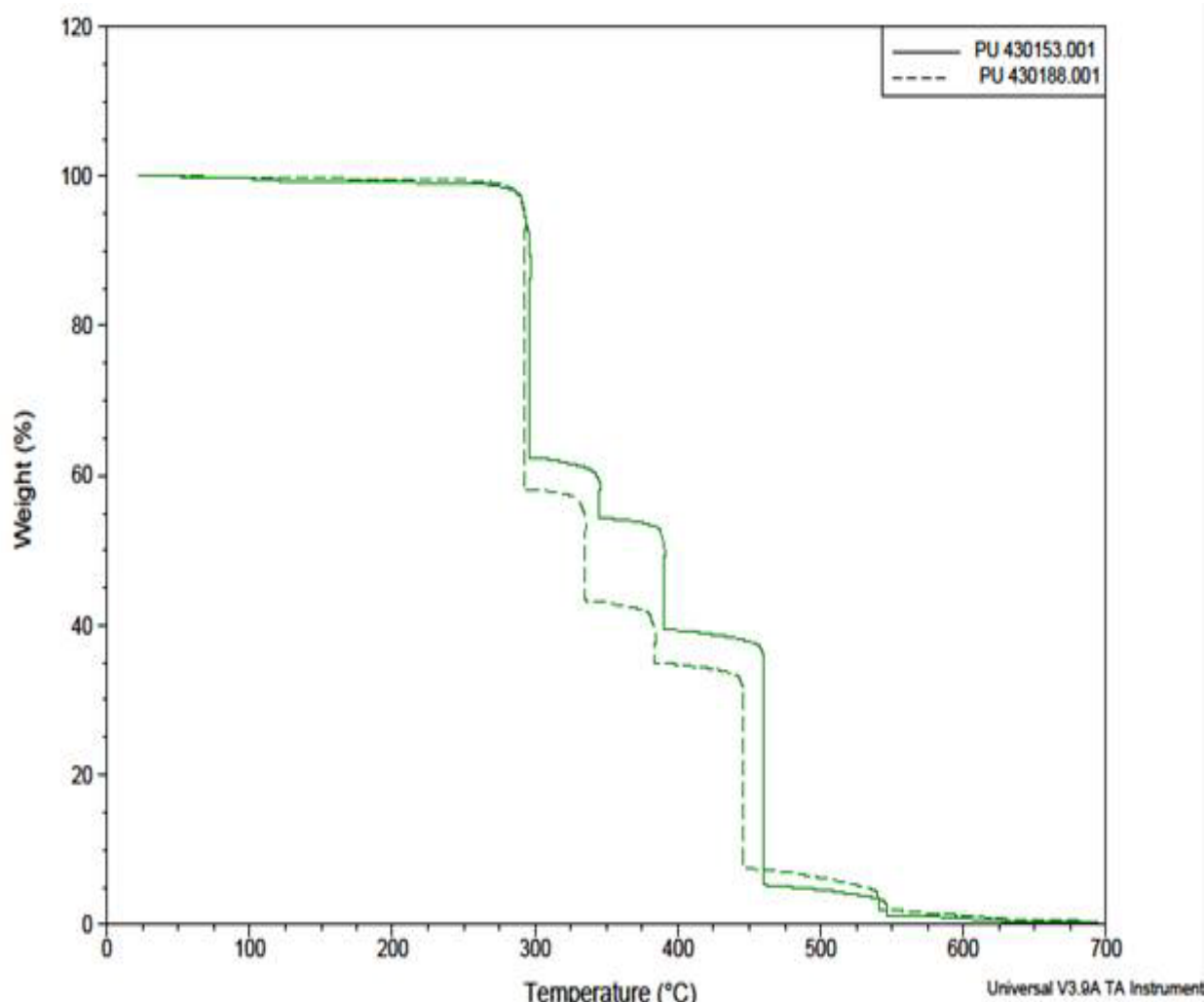


Figura 39 Ensayos cuasi-isotermos de ambos poliuretanos, PUR-poliéster (línea de trazos) y PUR-poliéter (línea continua), en el equipo TA2950, con crisol de platino y corriente de aire, $w \approx 12\text{ mg}$

Como se puede observar la primera pérdida de masa se inicia a una temperatura muy similar en los dos polímeros (alrededor de 290 °C). Sin embargo, las siguientes etapas de degradación suceden a temperaturas distintas. Así en el poliéster uretano las isotermas aparecen a 292, 334, 383, 445 y 541 °C, mientras que en el poliéter uretano lo hacen a 295, 344, 390, 460, y 546 °C. La distinta altura de los escalones indica, también, diferentes pérdidas de masa en cada una de las etapas, que para el poliéster uretano son de 41,90; 14,86; 7,66; 27,47 y 2,97 %, mientras que en el poliéter uretano son de 36,63; 6,71; 14,14; 32,77 y 2,24 %. En ambos polímeros, al final del ensayo, a 700 °C, apenas se obtiene residuo.

Petrović y col. [PETROVIC, Z.S., 1994] sugieren que la pérdida de masa inicial está relacionada con la degradación del MDI. La temperatura de inicio del segundo escalón se ve influida por la concentración de los polioles en la macromolécula, siendo mayor dicha temperatura cuanto menor es su concentración. Por otra parte, la altura de los escalones será mayor cuanto menor sea la longitud de los polioles en la cadena. La temperatura de inicio de la descomposición de los dos poliuretanos coincide con la determinada por varios autores [ESPERANZA, M.M., 1999 y 2000; FONT, R., 2001; LAGE, L.G., 2001].

En los ensayos cuasi-isotermos de la figura 39, se encuentra que en la isoterma a 295 °C el PUR-poliéter ajusta bien a una ecuación de orden 1 cuando se realizan los ajustes en el intervalo de conversión $\alpha=0,1$ a $0,9$; mientras que el PUR-poliéster no lo hace tan exactamente, presentando un orden de $0,8$ para el mismo intervalo, manteniendo estas diferencias en los siguientes tramos como se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9 Ajustes de las isotermas de los ensayos cuasi-isotermos, equipo TA2950 en aire

PUR poliéster						PUR Poliéter					
Etapas		1	2	3	4	Etapas		1	2	3	4
T ^a /°C		292,25	334,70	383,76	445,39	T ^a /°C		295,55	344,89	390,17	459,88
Δt /s		5762	2474	1030	6282	Δt /s		2302	1662	2445	5126
Δw /%		41,90	14,86	7,66	27,47	Δw /%		36,63	6,71	14,14	32,77
orden	n=	0,79	0,68	0,89	0,18	orden	n=	0,93	0,47	0,75	0,65
reacción	k=	4,33·10 ⁻⁴	7,96·10 ⁻⁴	2,37·10 ⁻³	2,05·10 ⁻⁴	reacción	k=	1,81·10 ⁻³	8,91·10 ⁻⁴	9,15·10 ⁻⁴	4,43·10 ⁻⁴
integral	r=	1,0000	0,9998	0,9995	0,9997	integral	r=	0,9996	0,9993	0,9995	0,9998
integral	k=	5,50·10 ⁻⁴	1,13·10 ⁻³	2,68·10 ⁻³	4,40·10 ⁻⁴	integral	k=	1,97·10 ⁻³	1,56·10 ⁻³	1,21·10 ⁻³	6,43·10 ⁻⁴
orden 1	r=	0,9981	0,996	0,999	0,977	orden 1	r=	0,9995	0,987	0,997	0,995
Orden	n=	0,77	0,66	0,84	0,20	Orden	n=	0,92	0,49	0,74	0,59
reacción	k=	4,25·10 ⁻⁴	7,99·10 ⁻⁴	2,28·10 ⁻³	2,01·10 ⁻⁴	reacción	k=	1,71·10 ⁻³	9,19·10 ⁻⁴	9,27·10 ⁻⁴	4,05·10 ⁻⁴
diferencial	r=	0,989	0,959	0,967	0,673	diferencial	r=	0,984	0,840	0,930	0,934

Al objeto de determinar los parámetros cinéticos de la primera etapa de la descomposición, de forma que sirviesen como una referencia a los métodos de análisis de los ensayos dinámicos, se han realizado los de ensayos isotermos en aire recogidos en la Tabla 22 (desde 250 a 290 °C). La figura 40 muestra los resultados para ambos poliuretanos en donde se han superpuesto los ensayos realizados en el equipo TA2950 (TA en la leyenda) y los llevados a cabo con el equipo STA 1500 (letras Rh en la leyenda). Se puede ver de una forma muy explícita el aumento de velocidad de descomposición al aumentar la temperatura del ensayo. También se observa que incluso para 255 °C el proceso de degradación no es sencillo, sino que ocurre también en etapas. Por ejemplo en el PUR-poliéster se aprecia un cambio de pendiente a 18 000 s. En las curvas del PUR-poliéster a mayor temperatura isoterma existe un aumento de la velocidad degradación del polímero para, posteriormente, disminuir de forma acusada, lo que puede significar el comienzo de otra etapa. Sin embargo, a la temperatura de ensayo más baja (255 °C) la velocidad de degradación es casi constante.

El análisis cinético de los datos, muestra que el proceso es complejo, como se visualiza en la figura 41 que representa el avance de reacción (α) frente al tiempo para la temperatura de 260 °C, donde se observa el cambio de pendiente muy marcado en el caso del PUR-poliéster.

También se comprueba que, si se intenta ajustar al modelo orden de reacción representando $\ln(da/dt)$ frente a $\ln(1-\alpha)$, figura 42 aparecen zonas de distinta pendiente, en el intervalo $\alpha=0,1$ a $0,9$, lo que parece indicar que la descomposición transcurre en etapas incluso a esa temperatura tan baja, en ambos clases de poliuretano. Vyazovkin [VYAZOVKIN, S., 1995] recoge que en general las descomposiciones de sólidos engloban varios procesos físicos y químicos simultáneos. La termogravimetría no es específica, ya que mide la masa de todas las especies presentes en el crisol si ocurren varios procesos simultáneos no es capaz de medir procesos elementales. Esta técnica da un promedio de ellos, como pueden ser sublimación, evaporación, adsorción-desadsorción de gases en la superficie de los reactivos o productos condensados, la difusión de los gases y su reacción con las fases condensadas.

Se han realizado ajustes por métodos integrales a orden de reacción uno, orden de reacción genérico n , a las ecuaciones de difusión en tres dimensiones, al modelo de contracción, a la ecuación de Avrami-Erofeev y al modelo de potencia.

Hay que indicar que prácticamente todas estas expresiones se ajustan bien a una recta en el intervalo de avance de reacción de $0,1$ a $0,9$. Así en la figura 44 se representan los ajustes a las

funciones indicadas para el PUR poliéster a 260 °C y en la Tabla 10 se dan los coeficientes de correlación obtenidos.

Tabla 10 Ajustes métodos integrales PUR-POLIÉSTER isoterma a 260 °C

Modelo	Fórmula	n	k	r
Orden 1	$\ln(1-\alpha)=-k \cdot t$	1	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,9867
Orden n	$[1-(1-\alpha)^{1-n}]/(1-n)=k \cdot t$	0,40	$6,39 \cdot 10^{-5}$	0,9998
Difusión en 3 dim.	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2/2=k \cdot t$		$1,38 \cdot 10^{-5}$	0,9973
Potencia	$\alpha^{1-n}/(1-n)=k \cdot t$	-0,44	$4,81 \cdot 10^{-5}$	0,9989
Contracción	$[1-(1-\alpha)^{1/n}]/n=k \cdot t$	1,66	$2,31 \cdot 10^{-5}$	0,9998
Avrami_Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}=k \cdot t$	1,95	$6,39 \cdot 10^{-5}$	0,9998

Nota: en el modelo de contracción si $n=3$ se tiene una forma esférica; y, si $n=2$ se tiene forma cilíndrica.

Es interesante remarcar que si se ajusta por métodos diferenciales a la ecuación de Avrami-Erofeev se obtendría un coeficiente de correlación ligeramente mejor, $r^2=0,997$ que el hallado, también por el método diferencial para orden 1. Pero esto no es necesariamente significativo ya que sucede incluso con los datos creados para comprobar los cálculos, datos creados con la ecuación de orden de reacción ajustan bien a la ecuación de Avrami-Erofeev.

Para el PUR poliéster la energía de activación calculada es $E_a = 119$ kJ/mol, con el modelo de orden 1, y 144 kJ/mol según el modelo orden “n”, mientras que para el PUR poliéter es 155 y 200 kJ/mol, en los mismos modelos.

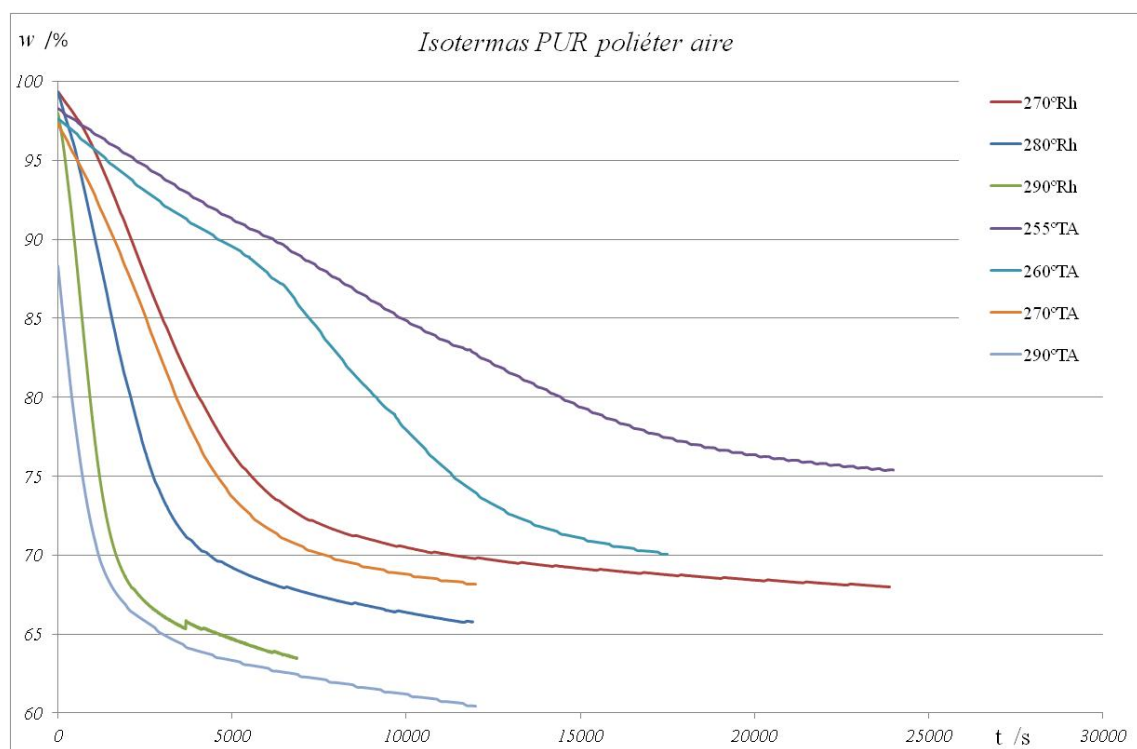
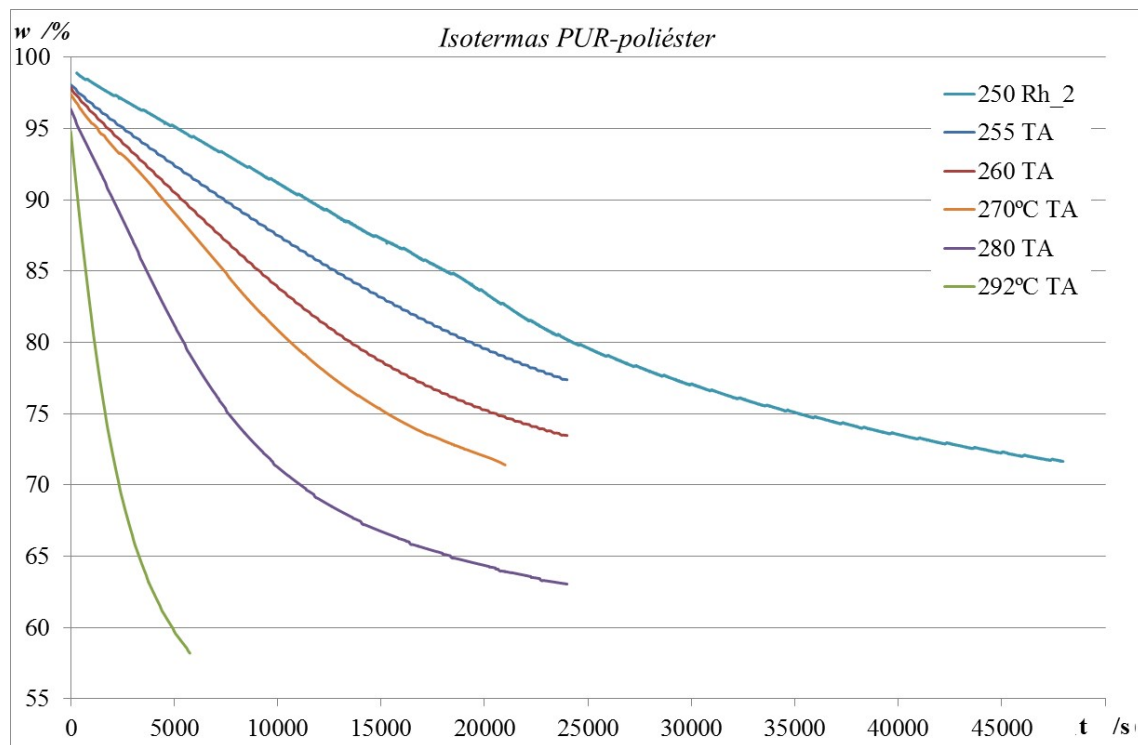


Figura 40 Ensayos isotermos, PUR-poliéster (arriba) y PUR poliéter (abajo) en aire

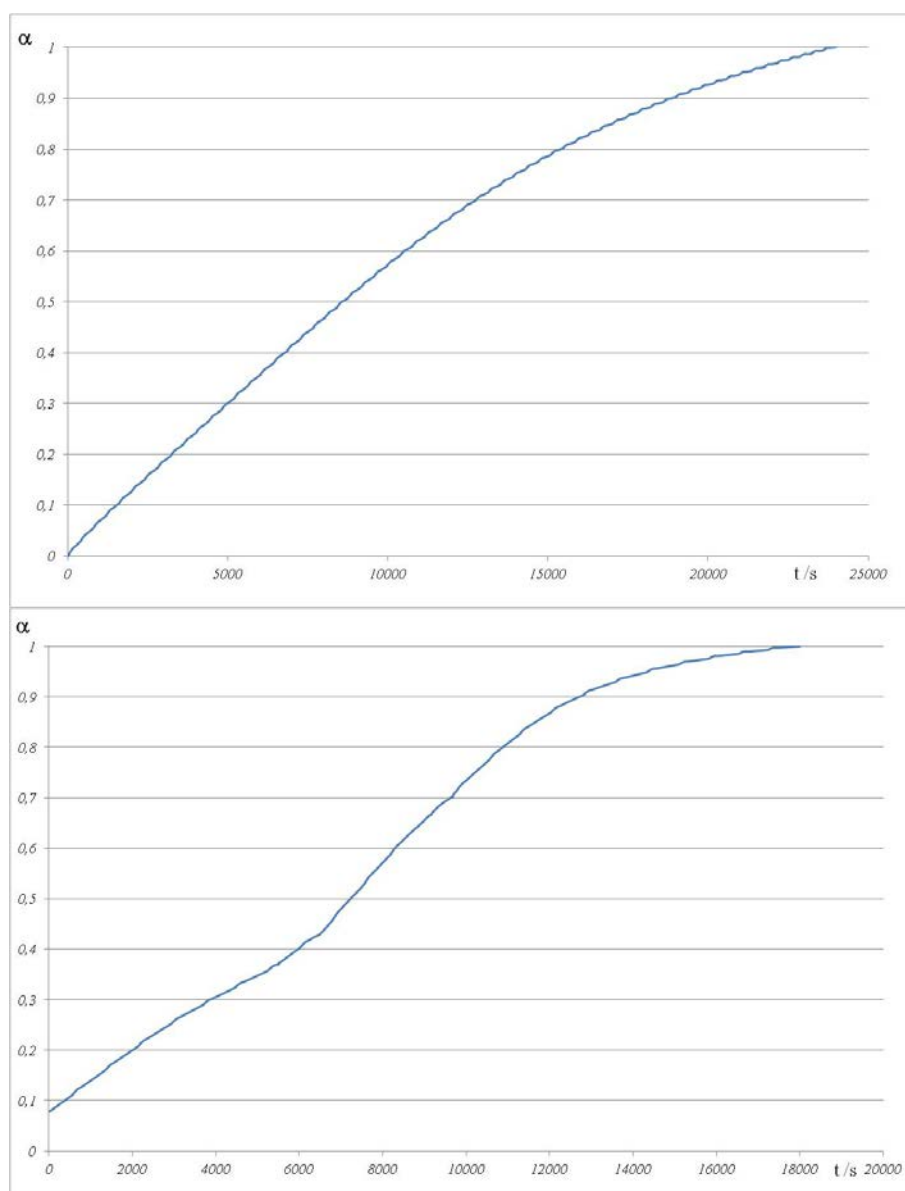


Figura 41 Avance de reacción isotermos con el tiempo a 260 °C, PUR poliéster (arriba) PUR-poliéter (abajo), equipo TA

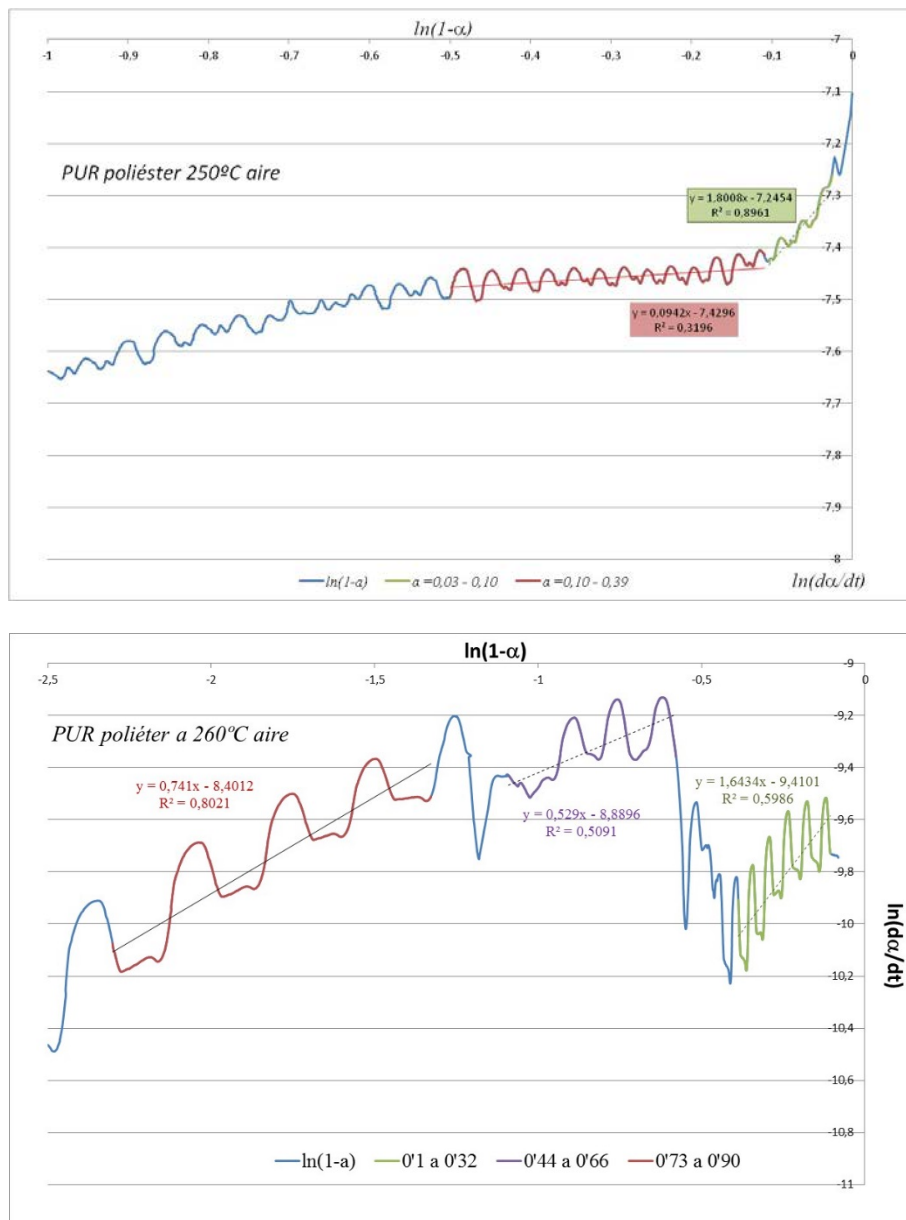


Figura 42 Intento de ajuste al modelo orden de reacción para el PUR-poliéster arriba desde $\alpha=0$ a $\alpha=0,63$ (arriba) y para el PUR-poliéster $\alpha=0$ a $\alpha=0,9$ (abajo)

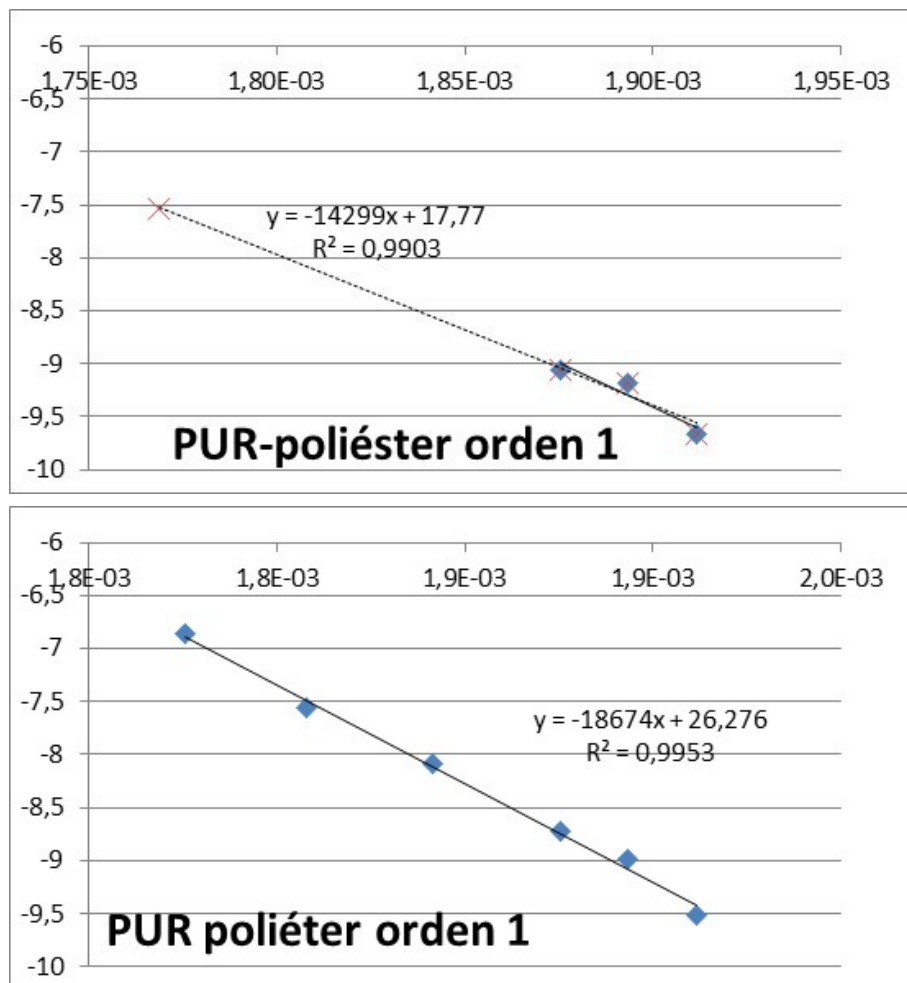


Figura 43 Cálculos de la energía de activación isoterma, correspondiente al modelo orden 1

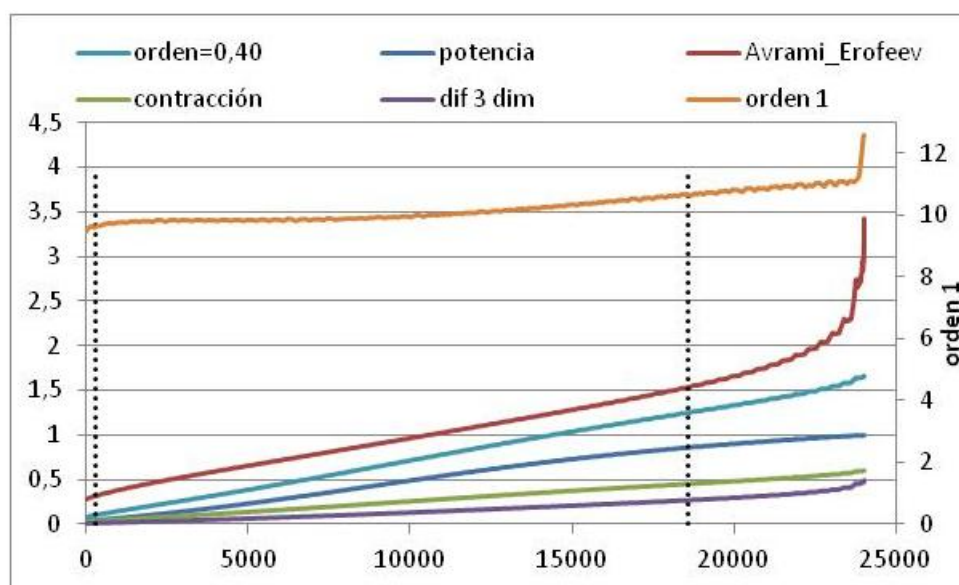


Figura 44 Ajustes por métodos integrales de los datos isotermos a 260 °C para el PUR poliéster, las líneas de trazos verticales indican los márgenes de reacción $\alpha=0,1$ a $\alpha=0,9$

5.2 Métodos isoconversionales.

Estos métodos suponen que se cumple la ecuación de Arrhenius y que el proceso de descomposición no cambia aunque se varíe la velocidad de calentamiento y, por lo tanto, se admite que $f(\alpha)$ toma el mismo valor para valores iguales de α independientemente de la velocidad de calentamiento. Luego si se toman logaritmos naturales en la ecuación de Arrhenius, Ec. 12, se tiene:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T_i} \quad \text{Ec. 97}$$

Admitiendo que el término $\ln[A \cdot f(\alpha)]$ es constante, para un mismo grado de conversión (α) a las distintas velocidades de calentamiento (i), al representar el logaritmo neperiano de las velocidades de reacción, $\ln(d\alpha/dt)_i$, frente a las inversas de las temperaturas ($1/T_i$) absolutas se obtiene una recta a partir de cuya pendiente se determina la energía de activación Ea .

Ya que la descomposición de los poliuretanos parece estar formada por varios procesos, se decidió hacer un estudio a varias velocidades de calentamiento para que al aplicar los métodos isoconversionales se compruebe la existencia de unas energías de activación definidas. Como se ve en las gráficas de la figura 33 las curvas TG se entrecruzan. Esto indicaría que no se siguen los mismos procesos de descomposición de los polímeros a velocidades de calentamiento rápidas o lentas. Por ello, los métodos isoconversionales no serían aplicables.

Por este motivo se ha considerado sólo la primera parte de las curvas termogravimétricas donde estas siguen trayectorias aproximadamente paralelas, al objeto de determinar la energía de activación de esta primera etapa que se supone está relacionada con un mismo proceso. Como se observa en la figura 33, el avance de reacción (α) de esta primera etapa llega a mayores valores en el poliéster uretano (0,4) que en el poliéter uretano (0,3).

Se han analizado los datos utilizando los métodos isoconversionales basados en los trabajos de Friedman [FRIEDMAN, H., 1964], Ozawa [OZAWA, T. A., 1965] y Kissinger [SERRA, R., 1998]. Como las derivadas experimentales presentan ruido considerable, se realizó, en primer lugar, el estudio de los datos obtenidos en equipo TA2950 sin emplear funciones de suavizado de las curvas y, posteriormente, se llevó a cabo otro estudio en el que se sustituyó la curva TG por la suma de cinco funciones logísticas, Ec.92, tomando como variable independiente la temperatura absoluta:

$$w_i(T) = \left(\frac{w_{oi}}{1 + e^{(T-c)/d}} \right) \quad \text{Ec. 98}$$

Sin embargo, aunque la superposición de las curvas logísticas se ajusta muy bien a las curvas de pérdida de masa (TG), no ocurre lo mismo cuando se compara las derivadas de las curvas logísticas con las curvas DTG. Se obtienen coeficientes distintos si se ajusta a la curva de pérdida de masa o su derivada numérica. Así, en la Tabla 11 se pueden ver los valores de los parámetros logísticos para el poliéster uretano ensayado en el equipo TA2950 en corriente de aire.

Tabla 11 Coeficientes obtenidos al ajustar, entre 200 y 600 °C, a la curva TG o DTG con funciones logísticas

Componente Logística nº	Mínimo TG			Mínimo en DTG		
	w_0	c	d	w_0	c	d
1	42,55	616,13	14,14	60,02	621,22	15,81
2	32,59	652,94	16,92	16,03	662,46	14,00
3	2,73	690,21	3,85	4,57	689,63	5,84
4	7,37	719,71	56,84	2,65	737,20	16,21
5	14,35	837,08	21,44	15,07	832,53	21,67
w_∞	0			1,31		
	<i>diferencias</i>			<i>diferencias</i>		
	masa /%	$(dw/dt)/\% \cdot s^{-1}$	combinado	masa /%	$(dw/dt)/\% \cdot s^{-1}$	combinado
ΣE_{ab}^2	3,54	0,0165	0,0843	40,11	0,0017	0,4062

Donde el apartado *diferencias* representa la suma de los cuadrados de las desviaciones entre el valor experimental y el calculado (ΣE_{ab}^2), de todos los puntos tomados (584 puntos), en las columnas de la izquierda para la curva de pérdida de masa (TG) y en las de la derecha para la derivada (DTG). En el mismo apartado, la columna *combinado* da el valor de la expresión dada en la ecuación:

$$\frac{\sqrt{\frac{\sum_1^n (w_{exp} - w_{log})^2}{n}}}{100} + \frac{\sqrt{\frac{\sum_1^n ((dw/dt)_{exp} - (dw/dt)_{log})^2}{n}}}{máx.(dw/dt)_{exp}} \quad \text{Ec. 99}$$

donde se tiene en cuenta el peso relativo de la curva termogravimétrica y su derivada (DTG). En el caso de la curva TG la desviación se divide por 100 ya que se representan las masas en porcentaje, mientras que en los datos de la curva derivada se dividen por el máximo obtenido en dicha representación.

El ajuste de la curva derivada no recoge el valor de la constante, por lo que una vez realizado, se procede a un nuevo ajuste en que sólo se varía el término constante para que la diferencia en la curva de masa sea mínima obtenida en el ensayo TG y las curvas logísticas sea mínima

5.2.1.1 Poliéster uretano en aire, equipo TA

A partir de las curvas DTG sin suavizar del PUR-poliéster se representó los valores de la energía de activación frente al avance de reacción (α) (Figuras 45 y 46). Se puede ver que no hay un único valor de la energía de activación en el intervalo de conversión (α) de 0 a 1. Sin embargo, en el intervalo de α de 0 a 0,4 se obtienen valores prácticamente constantes de la energía de activación en los tres métodos (Tabla 26) que están comprendidos entre 246 y 288 kJ/mol. En dicha tabla se observa una mayor dispersión de los datos de energía de activación obtenidos por el método de Friedman (288 kJ/mol para $\alpha=0,1$ y 246 kJ/mol para $\alpha=0,3$), frente a los calculados por los métodos de Ozawa y Kissinger. En los tres métodos se ha conseguido los mayores valores de energía de activación en los momentos iniciales del proceso junto con menores valores del coeficiente de correlación.

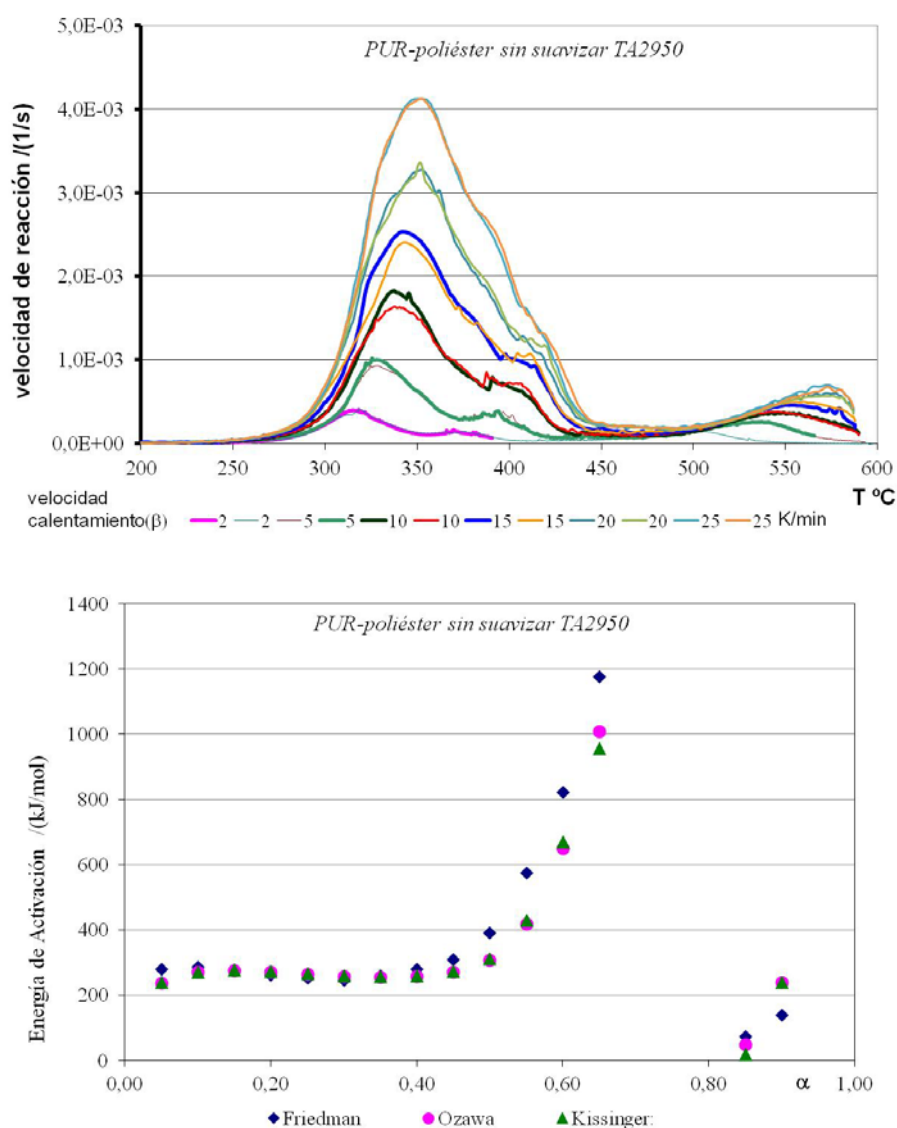


Figura 45 Ensayos isoconversionales: Curvas DTG(arriba) y variación de la energía de activación con el avance de reacción(abajo) para el PUR-poliéster en aire, sin suavizar, equipo TA 2950

Según algunos autores [VYAZOVKIN, S., 1998] en las etapas iniciales es posible que coexistan varios tipos de procesos tanto químicos como físicos en los que no se puede asignar la energía de activación calculada a un determinado proceso. Como se muestra en los datos de la Tabla 27, obtenidos a partir de las curvas TG suavizadas, no se han observado grandes cambios en la energía de activación ni en los coeficientes de correlación calculados por los tres métodos. Así pues, el suavizado de las curvas TG mediante funciones logísticas no supone una mejora significativa en el cálculo de la energía de activación por métodos isoconversionales.

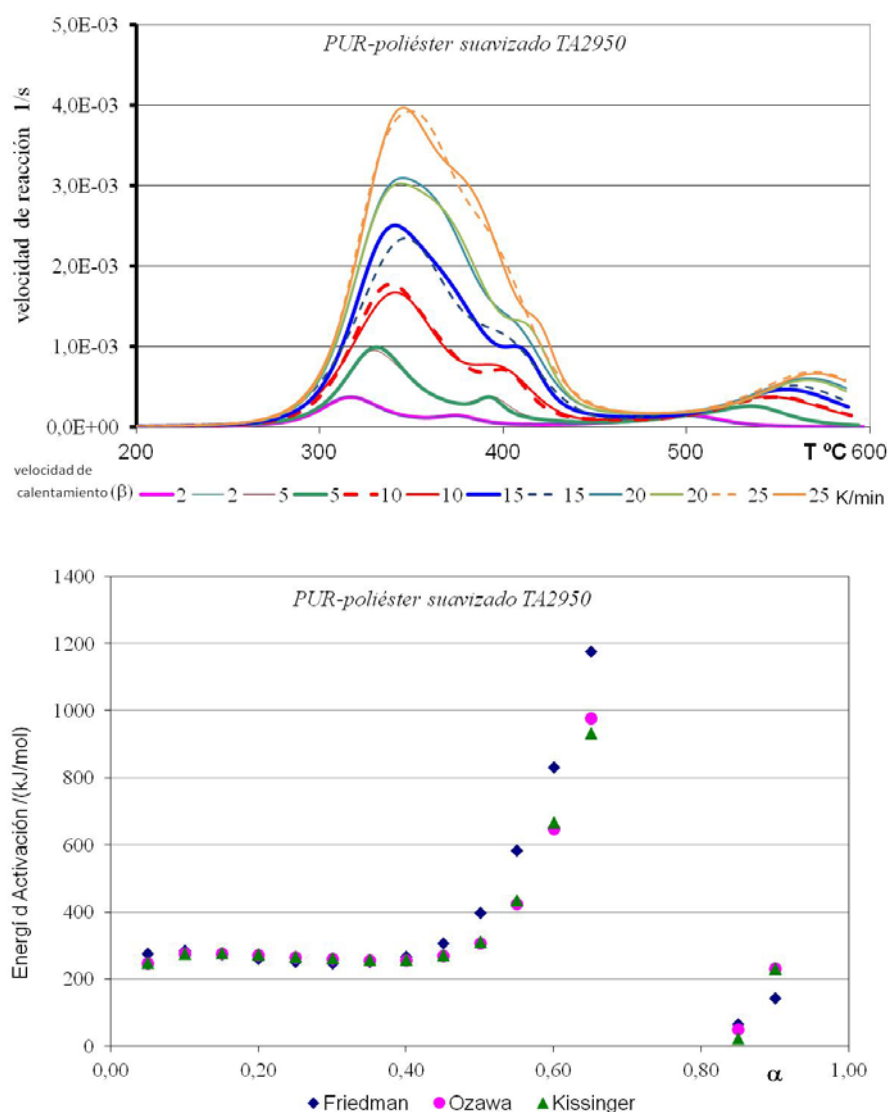


Figura 46 Ensayos isoconversionales del PUR-poliéster después del suavizado curvas DTG(arriba), y variación de la energía de activación con el avance de reacción (abajo), en aire, equipo TA2950

5.2.1.2 Poliéter uretano en aire, equipo TA2950

A diferencia de lo que ocurre en el PUR-poliéster, en el PUR-poliéter se perdió la constancia de los valores de la energía de activación a partir de $\alpha=0,30$ (figura 47 y 48), lo que está en concordancia con lo visto en las curvas de calentamiento a distintas velocidades, las cuales se cruzan a una temperatura menor y a un porcentaje de masa mayor. Las tablas 29 y 30 muestran los valores de la energía de activación en el intervalo de α de 0,10 a 0,30 para la curva termogravimétrica sin suavizar y suavizada. En este intervalo se ha observado una mayor dispersión de valores de la energía de activación que en el PUR-poliéster. Conforme avanza la reacción la energía de activación, registra un incremento importante entre $\alpha=0,25$ y $\alpha=0,30$, sobre todo, en el método de Friedman.

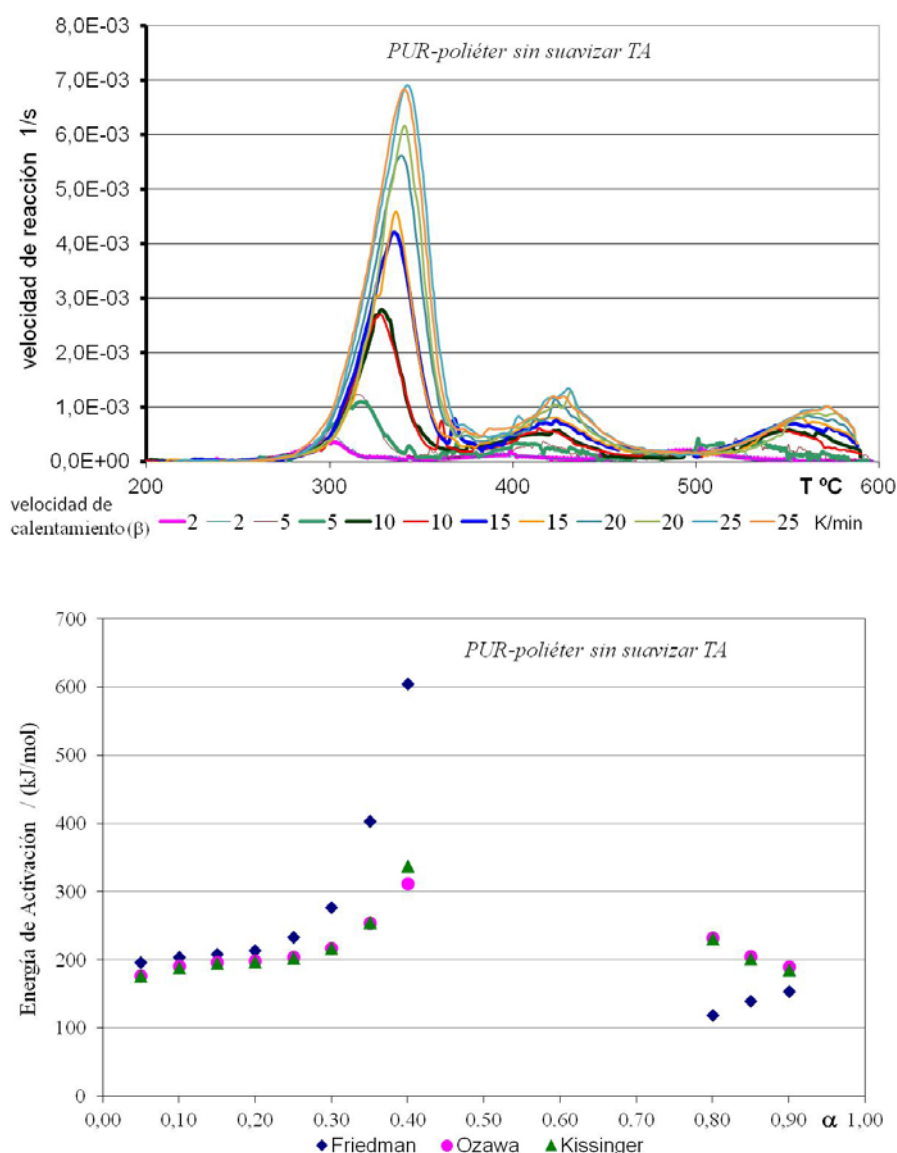


Figura 47 métodos isoconverionales: curvas DTG (arriba) y variación de la energía de activación con el avance de reacción, PUR poliéter, equipo TA2950

En general, las energías de activación en la etapa inicial de degradación son un poco menores en el PUR-poliéter que en el PUR-poliéster, lo que significaría una menor estabilidad térmica del primer polímero en las condiciones del ensayo. Por otra parte, no se han observado diferencias significativas entre las energías de activación obtenidas sin suavizado y con suavizado de las curvas TG en los métodos de Ozawa y Kissinger. Sólo en el método de Friedman se tienen valores de la energía de activación ligeramente más bajos a partir de las curvas suavizadas.

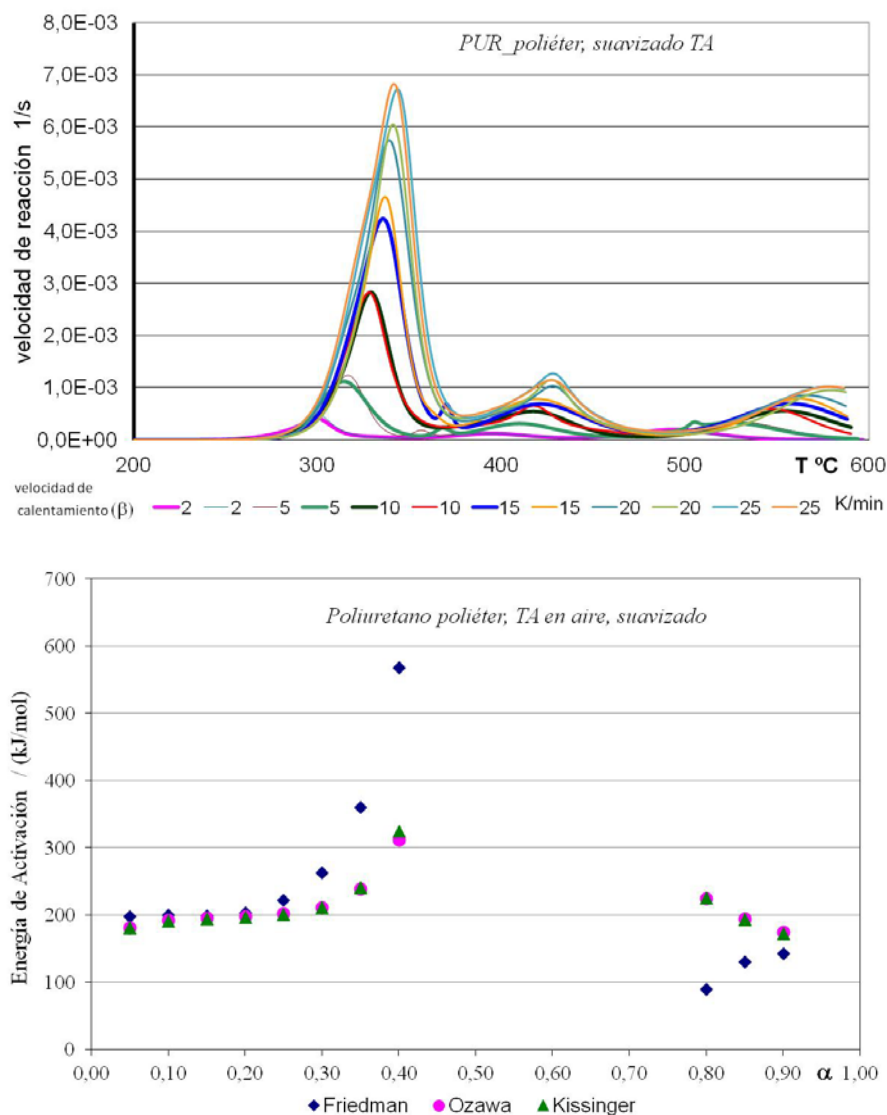


Figura 48 métodos isoconverionales: curvas DTG (arriba) y variación de la energía de activación con el avance de reacción, PUR poliéter, después del suavizado, equipo TA2950

5.2.1.3 Poliéster uretano en aire, equipo STA 1500

En la figura 49 se muestran los resultados obtenidos mediante los métodos isoconversionales y la representación de la energía de activación frente al avance de reacción de la degradación del PUR-poliéster. En la Tabla 31 se recogen estos valores de la energía de activación y los coeficientes de correlación a las rectas dadas por la Ec. 97 para el intervalo del avance de reacción (α) de 0,10 a 0,40, tanto para los datos sin suavizar como suavizados. Se observa que, en dicho intervalo, la energía de activación se mantiene constante como en los ensayos llevados a cabo en el equipo *TA2950* pero con valores menores, (alrededor de 180 kJ/mol en el *STA1500* y unos 250 kJ/mol en *TA2950*). La excepción se encuentra en el método de Friedman en donde para los valores de α 0,35 y 0,40 se pierde la constancia. Descartando esos valores de conversión, en el resto del intervalo se tiene un de mínimo 177 kJ/mol y máximo en 189 kJ/mol de energía de activación.

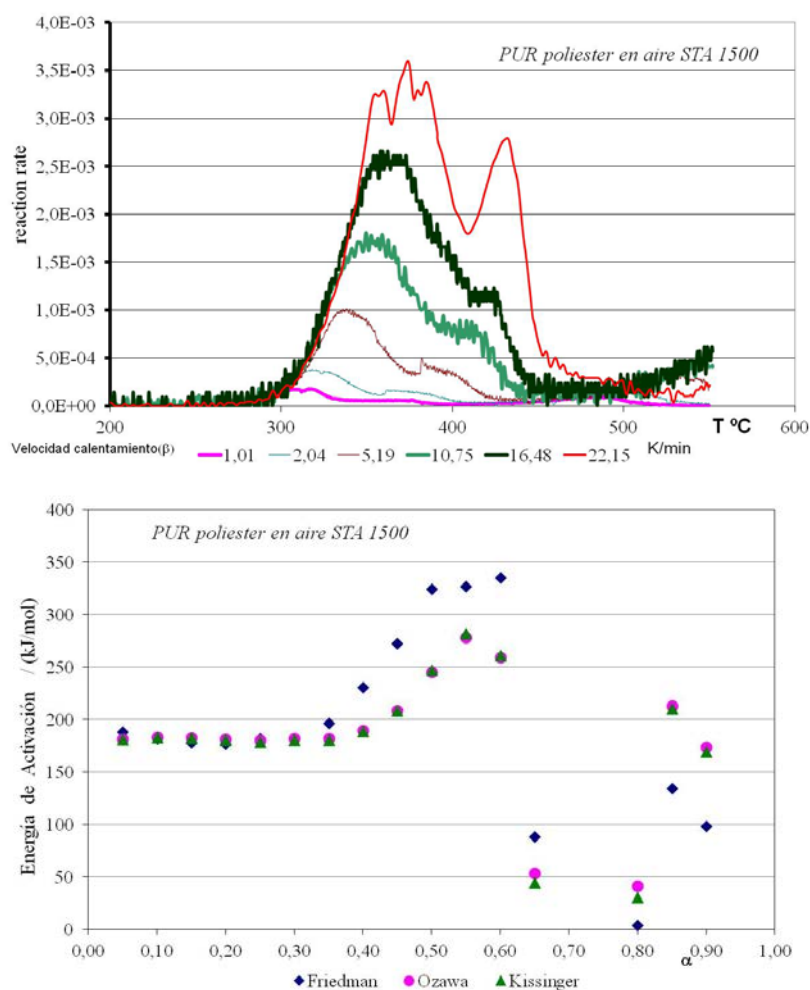


Figura 49 Ensayos isoconversionales: PUR-poliéster en aire. Equipo *STA1500*, curvas DTG (arriba) y variación de la energía de activación con el avance de reacción (abajo)

Los resultados son muy similares en los tres métodos pero en el de Friedman se desvía antes de estos valores, siendo también el que presenta mayor dispersión resultados. En la misma tabla se dan los valores una vez que se han suavizado las curvas termogravimétricas mediante cinco funciones logísticas. Los resultados suavizados son muy similares, destacando sólo un aumento en los índices de correlación de las rectas. En la figura 50 se observa con claridad, en los datos suavizados que cuando se calienta a velocidades elevadas, se inicia un pico a partir de 500 °C, lo que debe significar que queda residuo todavía sin consumir, mientras que en las velocidades lentas ha tenido tiempo a volatilizarse(o reaccionar).

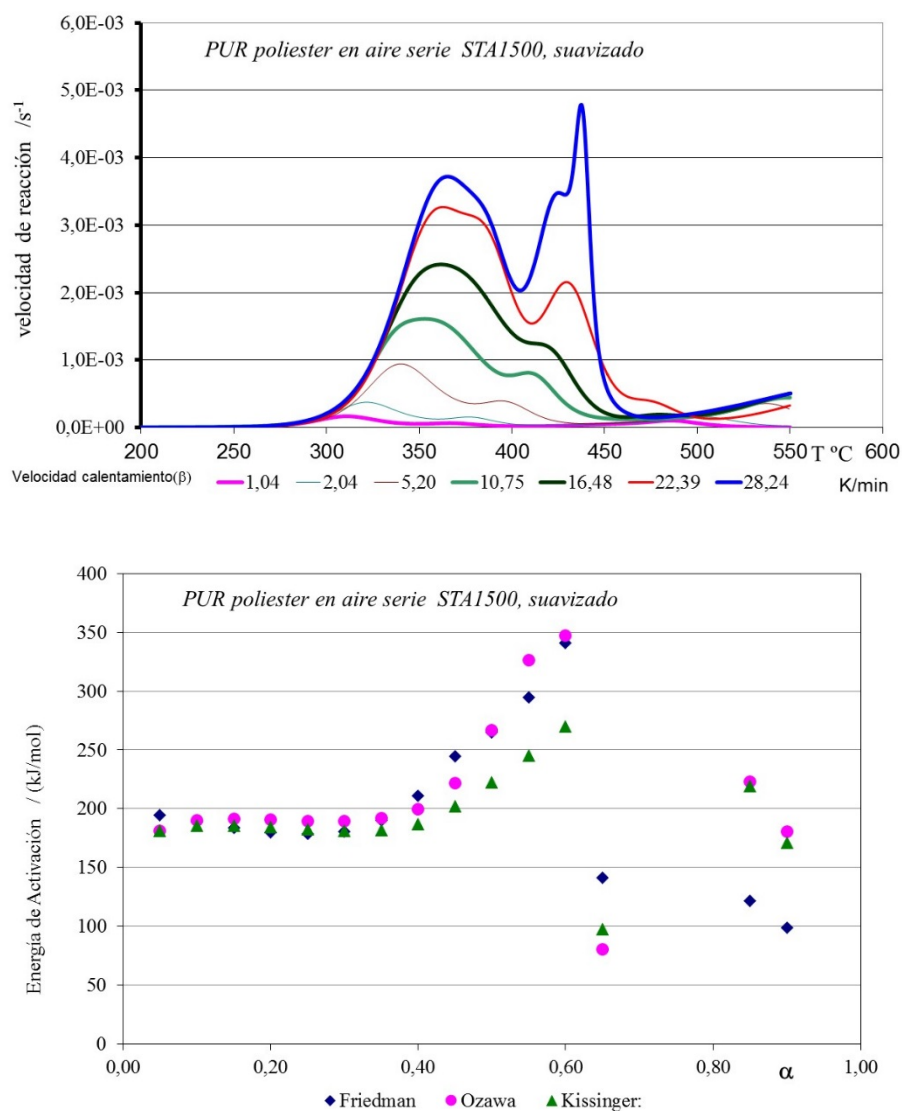


Figura 50 Curvas DTG(arriba) y variación de la energía de activación con el avance de la reacción (abajo) del PUR-poliéster en aire, una vez suavizados los datos. Ensayos en el equipo STA1500

5.2.1.4 Poliéter uretano en aire equipo STA 1500

En el caso del PUR-poliéter en aire, como se puede ver en la figura. 51, los picos en la curva DTG están más separados que en el PUR-poliéster y aparecen entre 300 y 350 °C el primero y entre 400 y 450 °C el segundo. Las energías de activación permanecen prácticamente constantes en un intervalo menor de conversión. En el caso del método de Friedman pierde esta constancia a partir de $\alpha=0,25$ mientras que en los de Ozawa y Kissinger sucede a partir de $\alpha=0,35$. Las energías de activación obtenidas para este intervalo de constancia están entre 155 y 170 kJ/mol en los tres métodos. Estas energías también son ligeramente menores que los valores obtenidos en el equipo TA2950.

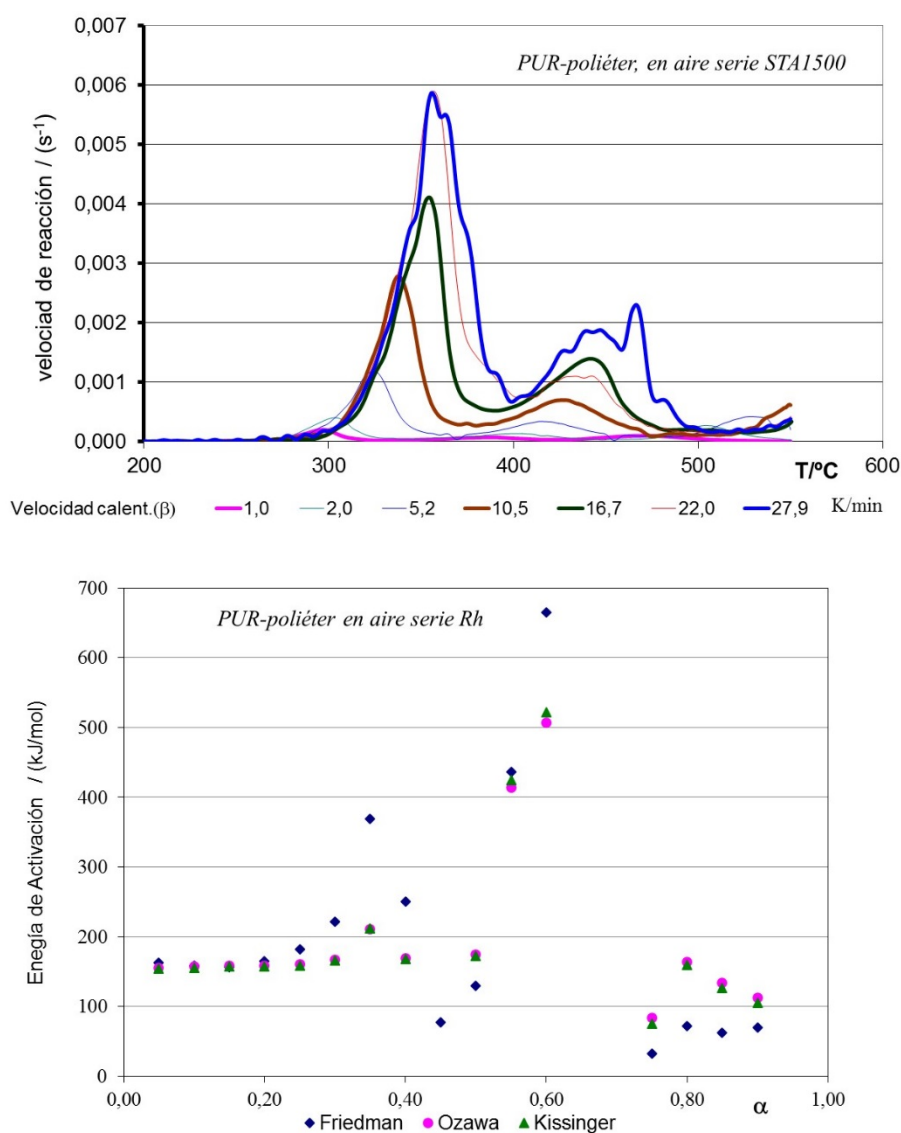


Figura 51 Ensayos isoconversionales del PUR-poliéter en aire: curva DTG(arriba) y variación de la energía de activación con el avance de la reacción(abajo). Ensayos en el equipo STA1500

El ajuste, figura 52, no mejora los datos, la linealidad se pierde a partir de $\alpha=0,25$ en el método de Friedman y $\alpha=0,35$ en los métodos de Kissinger y Ozawa, como se observa en la disminución de los índices de correlación, a partir de $\alpha=0,40$ para estos dos últimos métodos.

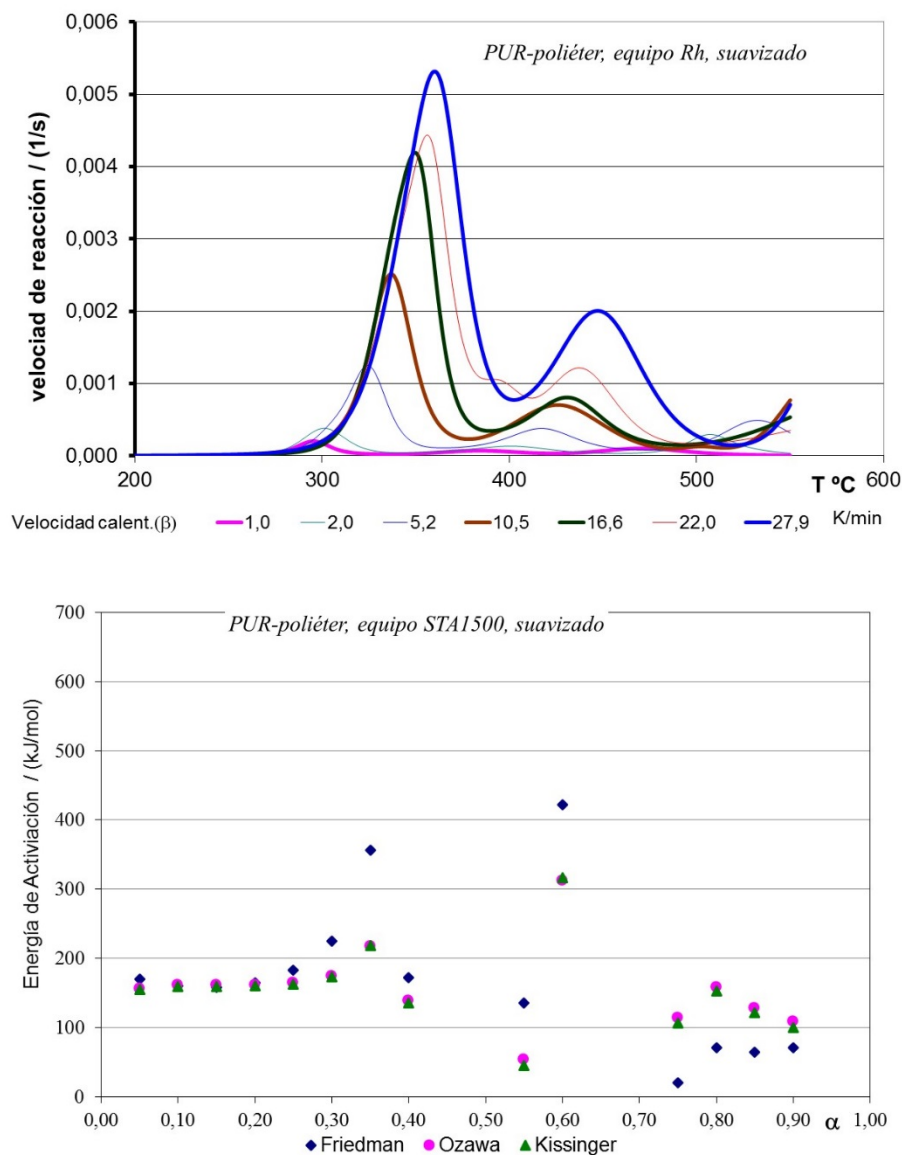


Figura 52 Ensayos isoconversionales del PUR-poliéter en aire, datos suavizados: curva DTG(arriba) y variación de la energía de activación con el avance de la reacción(abajo). Ensayos en el equipo STA1500

5.2.2 Ensayos en argón.

Los ensayos en argón se realizaron en el equipo *STA1500* que es el que tiene conectado la instalación de este gas. La figura 53, representa los avances de reacción, α , de los dos poliuretanos frente a la temperatura.

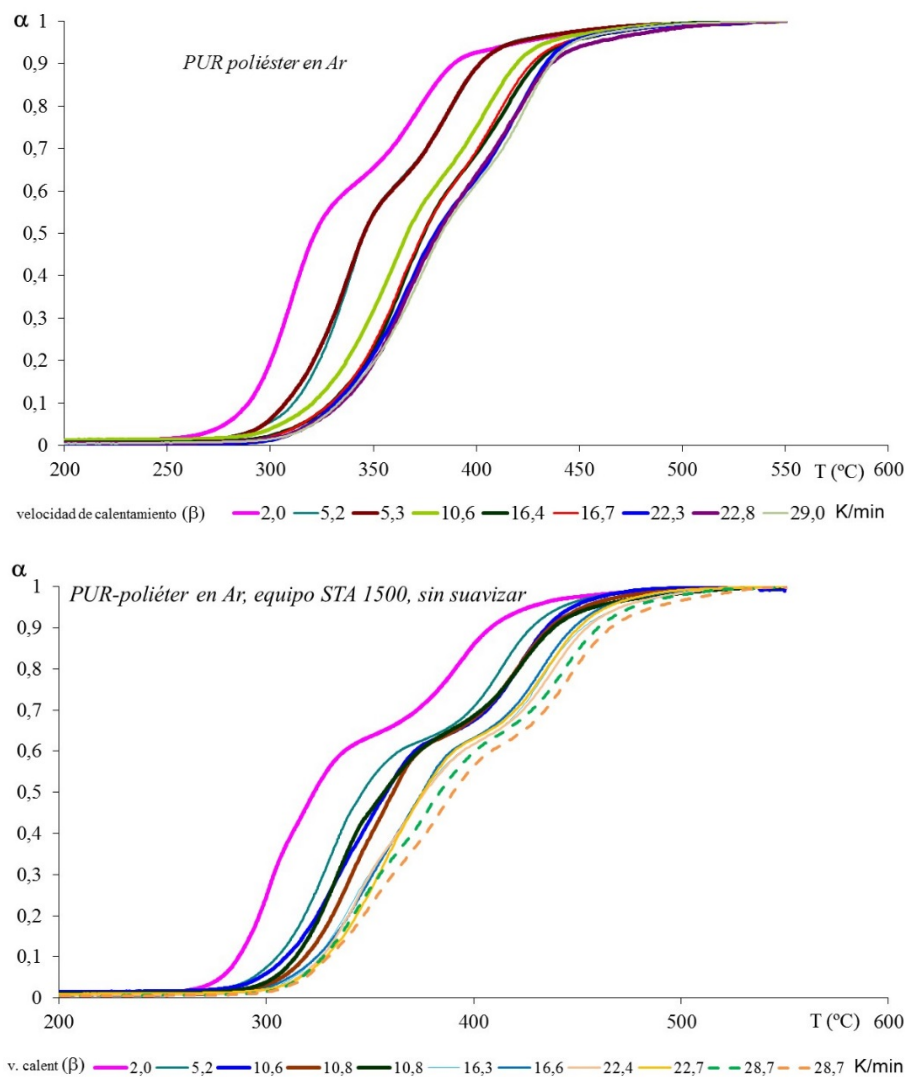


Figura 53 avance de reacción para la degradación del PUR-poliéster (arriba) y PUR-poliéter en argón (abajo). Equipo STA-1500

5.2.2.1 Poliéster uretano.

Los resultados los métodos isoconversionales para el PUR-poliéster en argón, muestran una ligera disminución de los valores iniciales de la energía de activación desde 140 kJ/mol a un mínimo próximo a 120 kJ/mol, para un avance de reacción de (α) 0,4 - 0,5, y aumentando hasta 190-200 kJ/mol hacia el final del ensayo.

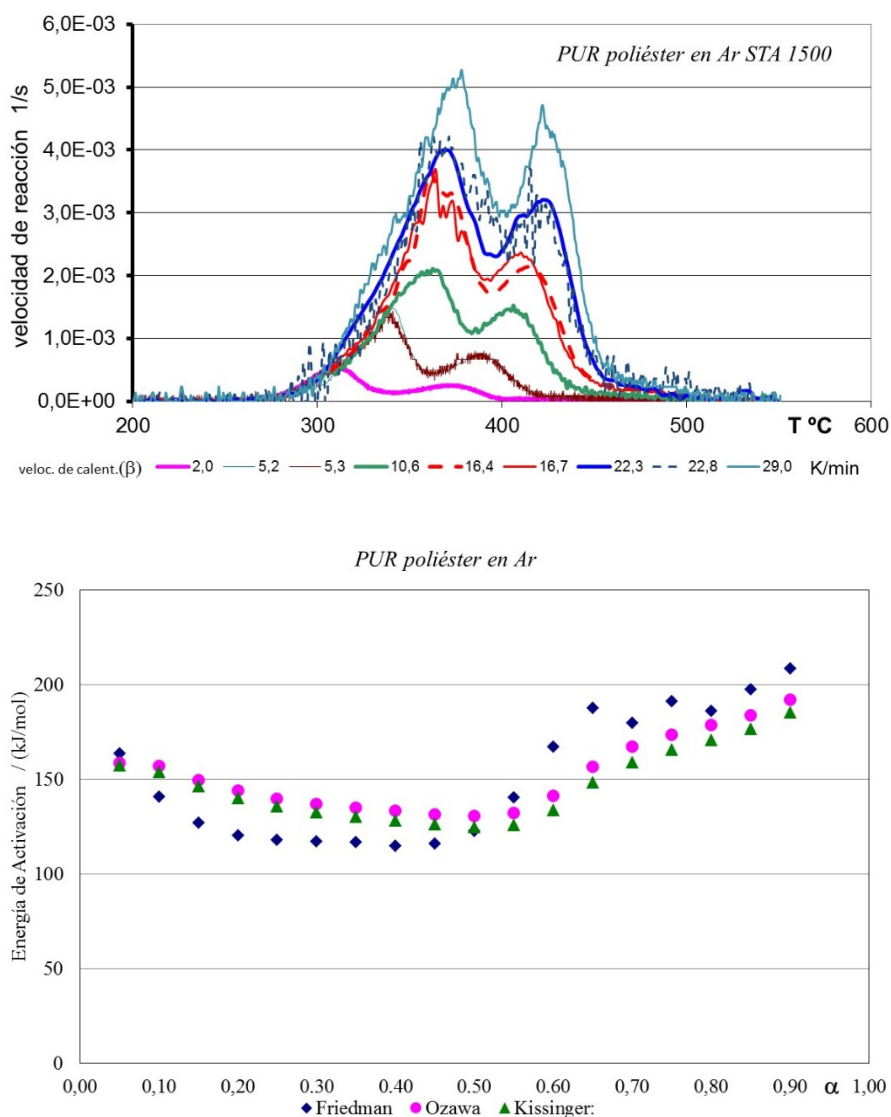


Figura 54 PUR-poliéster ensayos en argón: Curvas DTG sin suavizar (arriba) y variación de la energía de activación con el avance de reacción (abajo) equipo STA 1500

Se observa que el suavizado mediante ecuaciones logísticas apenas influye en los resultados obtenidos para la energía de activación, ni en los coeficientes de correlación obtenidos, figura 55.

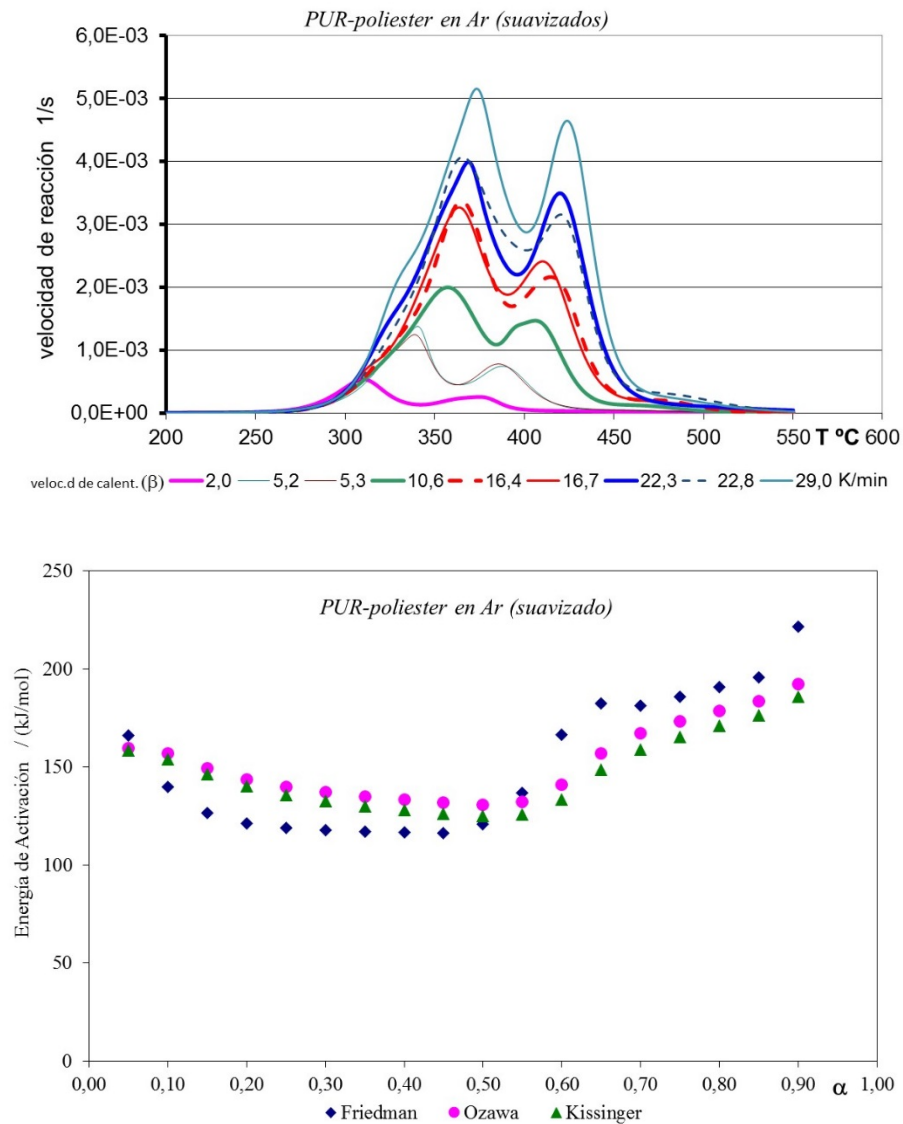


Figura 55 PUR-poliéster ensayos en argón: Curvas DTG (arriba) y variación de la energía de activación con el avance de reacción (abajo), datos suavizados equipo STA 1500

5.2.2.2 Poliéter uretano.

Los valores de las energías de activación obtenidas para el poliéter uretano en argón, en el equipo *STA1500* por los métodos isoconversionales muestran una disminución para los valores iniciales del grado de conversión (α) que depende del método utilizado (Tabla 38). Posteriormente hay una estabilización de la energía de activación en torno a 120 kJ/mol, para aumentar hasta 180-190 kJ/mol hacia el final del ensayo.

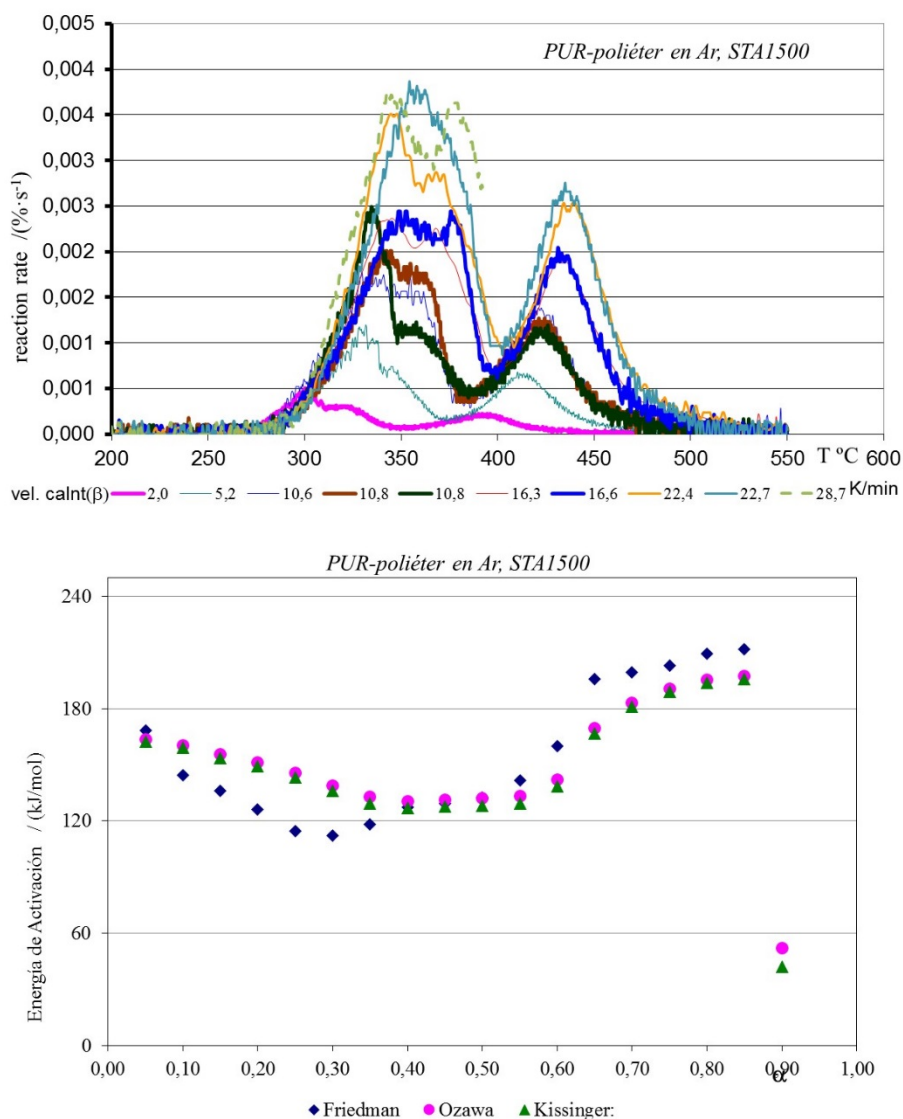


Figura 56 Curvas DTG (arriba) y variación de la energía de activación con el avance de la reacción (abajo) para el PUR-poliéter en argón, equipo *STA1500*, datos sin suavizar

El suavizado mediante ecuaciones logísticas no influye prácticamente en los resultados obtenidos para la energía de activación, Tabla 39 y figura 57.

En las curvas derivada (DTG) (Figuras 56 y 57) se observan dos picos que aparecen entre 300-400 °C y 400-500 °C. Se puede ver que los picos de la última etapa aparecen mejor formados, y que se desplazan a mayores temperaturas conforme aumentan las velocidades de calentamiento, mientras que en la primera etapa, las réplicas se superponen peor y el ruido es mayor.

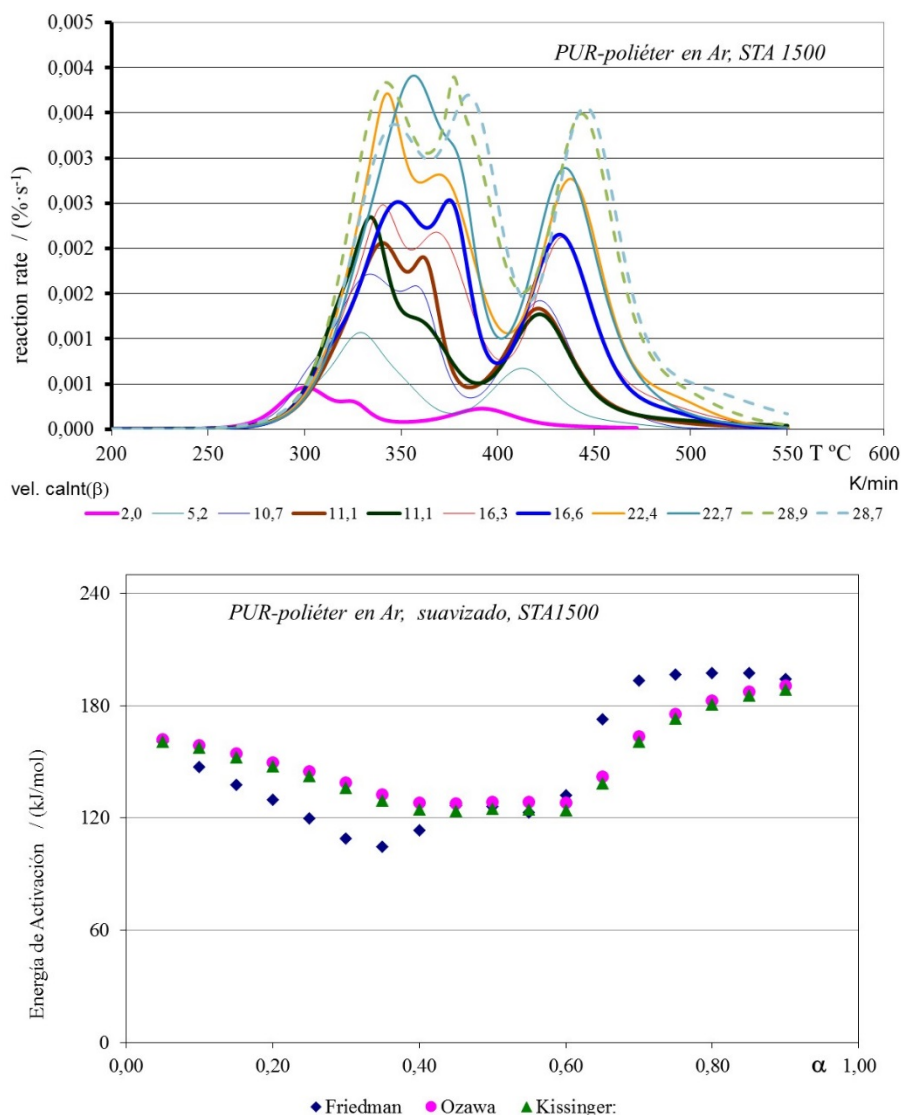


Figura 57 Curvas DTG (arriba) y variación de la energía de activación con el avance de la reacción (abajo) para el PUR-poliéter en argón, equipo STA1500, datos suavizados

Si se aplican por separado los tres métodos isoconversionales a estas etapas de degradación se encuentra que en la primera etapa, se obtienen energías de activación está comprendida entre 120 y 150 kJ/mol, mientras que en la segunda etapa los valores se encuentran entre 180-200 kJ/mol. El remanente de masa cuando se inicia la segunda etapa es del orden del 40 %. Los resultados relativos al segundo pico se recogen en la tabla 40.

La aplicación de los métodos isoconversionales por tramos no aporta seguridad en los cálculos, pues se observa variación de la energía de activación con el avance de reacción.

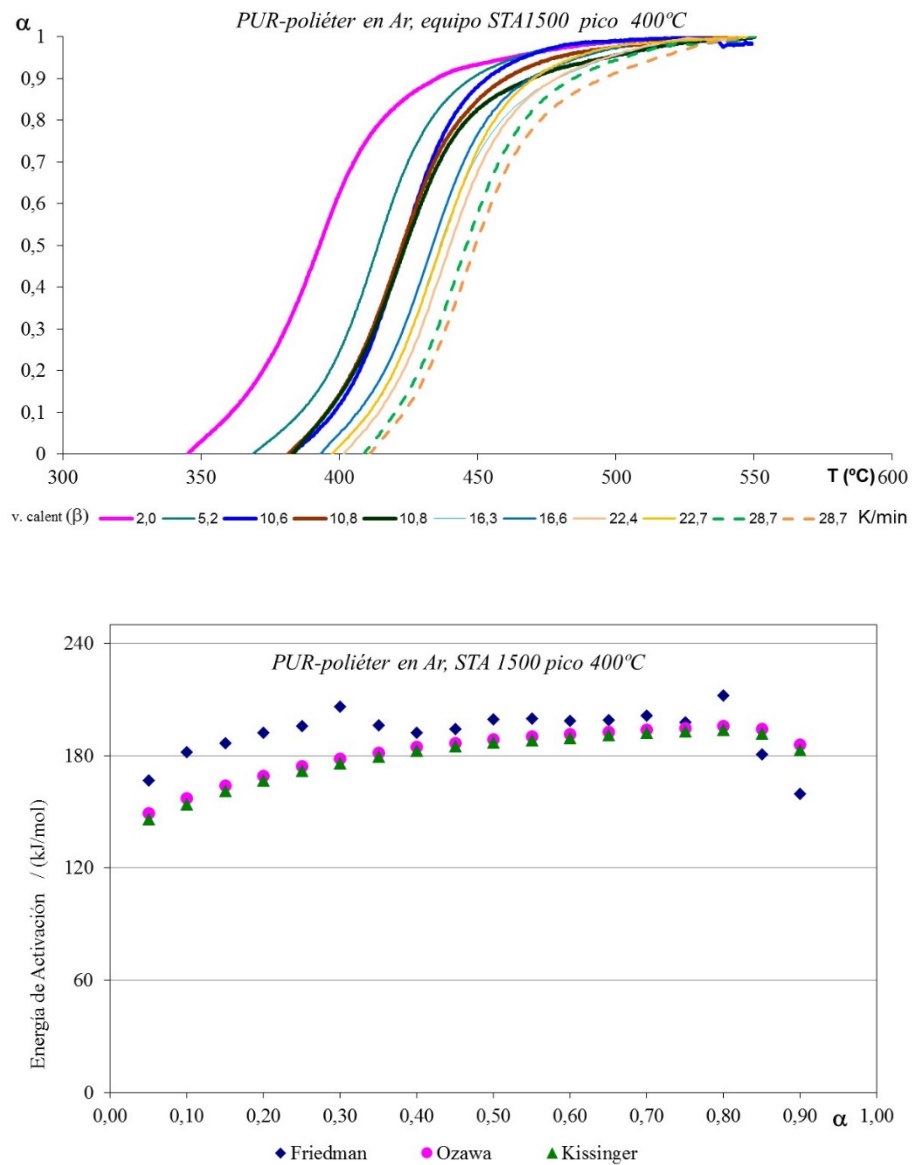


Figura 58 Avance de reacción (arriba) y energías de activación frente al avance de reacción, (abajo) para el segundo pico del PUR-poliéter en argón

5.3 Nota respecto a la ecuación de Arrhenius

5.3.1 Aplicada en los métodos isoconversionales.

Se observa, que cuando la energía de activación no permanece constante, si se representan el término $\ln[A \cdot f(\alpha)]$ y la energía de activación, E_a , frente a α estos, figura 59, varían de una forma similar. Si la energía de activación aumenta, $\ln[A \cdot f(\alpha)]$ lo hace también. Lo que probablemente indica una reacción compleja incluso para valores pequeños de avance de reacción, o que la ecuación de Arrhenius no es apropiada.

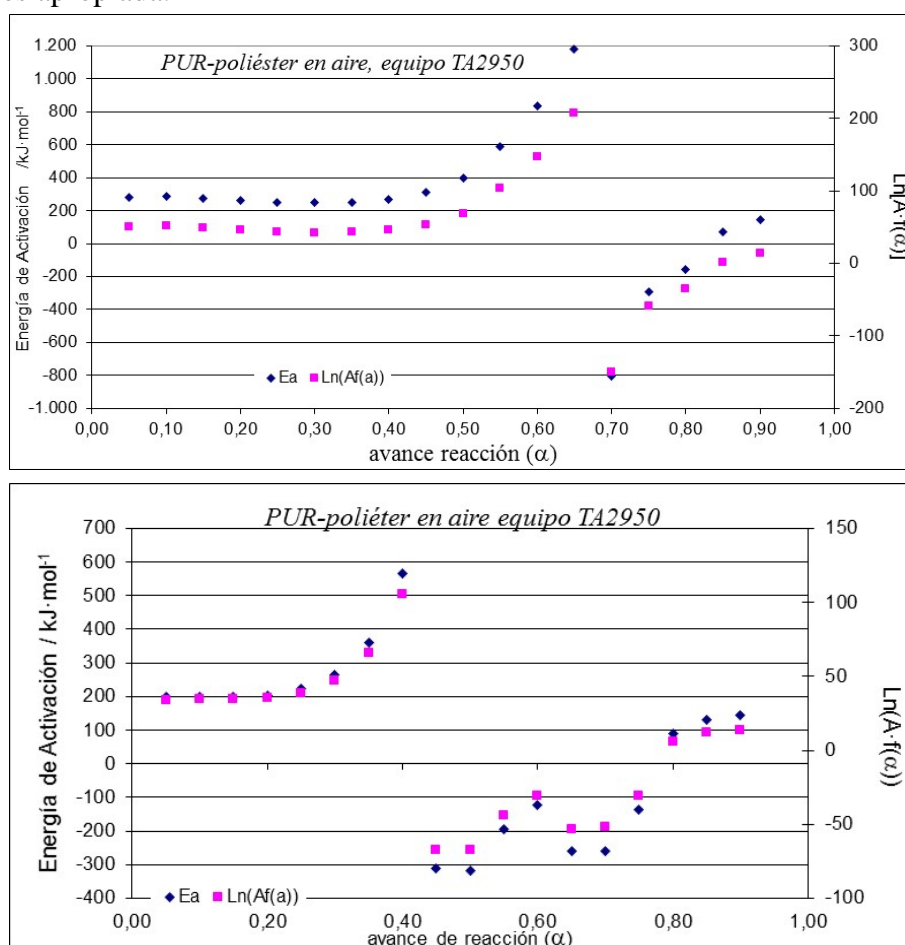


Figura 59 Comparación de la variación de la energía de activación y el $\ln[A \cdot f(\alpha)]$ con el avance de reacción de ambos poliuretanos en aire

Conviene remarcar que no se considera que estos valores de la energía de activación tengan sentido sino marcar la variación casi en paralelo de estas dos variables (se ha comprobado también sucede en la degradación de otros polímeros como el polipropilenglicol y polietilenglicol). Este hecho ha sido observado por varios autores [BAKER, R.R., 1978; MÁLEK, J., 1992; MONTSERRAT, S., 1996] que advierten de una relación $\ln A = a + b \cdot E_a$, donde a y b son constantes que guardan relación

con la “energía de activación reducida”: $x = E_a / (R \cdot T)$ en el pico de la curva de la derivada termogravimétrica (DTG), cuando el proceso es único.

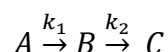
La ecuación de Arrhenius ha sido propuesta para procesos isoterms y el cálculo de las energías de activación se realiza para reacciones isoterms realizadas en pequeños intervalos de temperatura [HATAKEYAMA, T., 1994], en estos pequeños intervalos de temperatura se puede suponer que tanto la energía de activación como el factor preexponencial permanecen constantes, pero esto no es admisible cuando nos movemos en un margen de temperatura de 500 °C. [LEVINE, I.N., 1996] Quizá como han propuestos varios autores, si dw es una función de estado [BAKER, R.R. 1978; BŁAŻEJOWSKI, J., 1984] faltaría el término $(\delta w / \delta T)_t \cdot dT$ que se hace cero para procesos isoterms.

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)_T \cdot dt + \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_t \cdot dT \quad \text{Ec. 100}$$

5.3.2 Aplicada en reacciones consecutivas.

Por otra parte, para comprobar los métodos numéricos utilizados y su aplicabilidad a las reacciones consecutivas se han generado curvas de pérdida de masa de tres reacciones consecutivas mediante una hoja de cálculo, Excel.

En un primer modelo se ha construido una tabla de datos *tiempo/masa-total* para una reacción isoterma consecutiva con dos etapas:



Para ambas reacciones se han tomado el modelo de orden de reacción. Se escogió orden 0,5 para la primera etapa y orden 1 para la segunda, se partió de una masa inicial de 100 y el intervalo de tiempo usado en la simulación 1 s, el resto de parámetros se recogen en la tabla 12.

Con otra hoja de cálculo se ha analizado esta tabla de datos mediante el método de Runge-Kutta, su objetivo determinar unos parámetros cinéticos para una reacción similar que hiciesen mínima la diferencia entre la masa total calculada en la primera hoja y los obtenidos usando el método Runge-Kutta.

De esta forma se encontró valores de orden 0,57 para la primera reacción y orden ¡3! Para la segunda. Para comprobar si era problema de la hoja Runge-Kutta, se llevaron estos valores de orden 0,57 y orden 3 a la hoja cálculo inicial, encontrándose que las dos curvas se superponen y el coeficiente de correlación da $r = 0,999978$ un coeficiente excelente del que probablemente se pensaría haber encontrado el valor correcto.

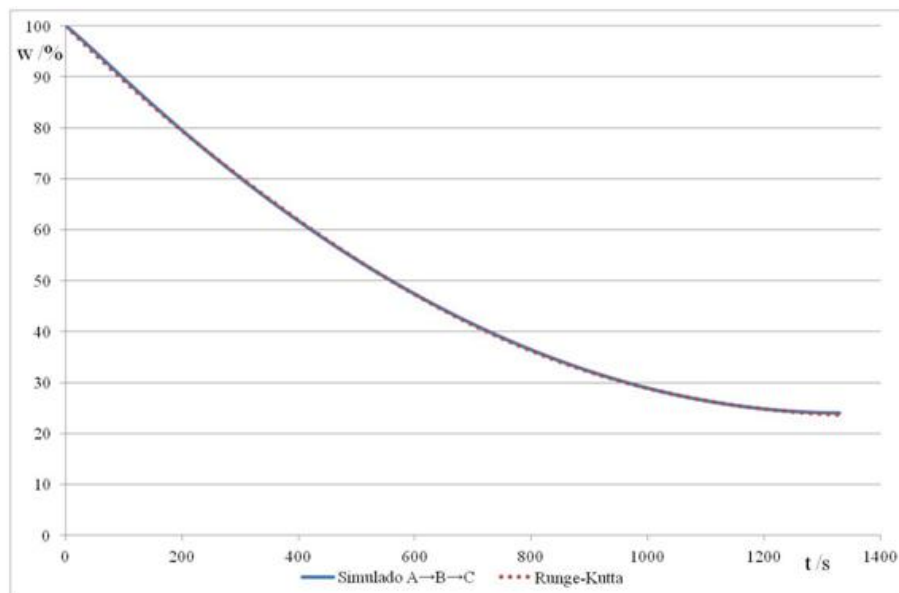


Figura 60 Superposición de la curva simulada y la obtenida ajustando con otros coeficientes

Tabla 12

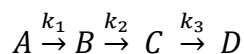
	Valores iniciales	Valores hallados
$k_1 =$	0,015	0,012
$k_2 =$	0,035	$6,33 \cdot 10^{-06}$
$n_1 =$	0,50	0,57
$n_2 =$	1,00	3,00
$z_b =$	0,40	0,33
$z_c =$	0,60	0,57

Donde z_b , z_c son factores de conversión de las reacciones consecutivas: 1 g de A produce z_b g de B, el resto $(1-z_b)$ son volátiles.

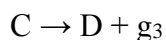
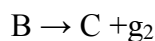
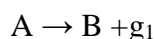
Como consecuencia: en caso de reacciones consecutivas se puede ajustar a una misma curva con un conjunto de parámetros cinéticos distinto.

También se ha comprobado que si a la hoja de cálculo del método Runge Kutta parte de valores próximos a los usados para preparar la tabla, encuentra valores similares.

En un segundo modelo se ha construido otra tabla de datos *tiempo/masa-total* para una reacción isoterma consecutiva con tres etapas: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$.



Para estas reacciones se ha supuesto el modelo de orden de reacción. Se han planteado las correspondientes ecuaciones cinéticas y utilizado el complemento Solver de Excel para determinar unos coeficientes cinéticos que hagan mínima la diferencia al cuadrado entre los calculados y los de la tabla primitiva. Los resultados se recogen en la tabla 13.



Para preparar la hoja de cálculo se realizaron las siguientes simplificaciones:

- Se adoptó el modelo orden de reacción para todas las etapas y que el proceso transcurre de forma isoterma por lo las constantes de las reacciones k_1, k_2, \dots etc. son constantes.
- Se establecen unos factores de conversión z_b, z_c y z_d cuyo significado será que 1 g de A en la reacción produce z_b g de sólidos B y $(1 - z_b)$ g de gases g_1 , etc. Por lo que se plantearon las siguientes ecuaciones cinéticas.

$$-\frac{dm_A}{dt} = k_1 \cdot m_A^{n_1} \quad \text{Ec. 101}$$

$$\frac{dm_B}{dt} = r_b \cdot k_1 \cdot m_A^{n_1} - k_2 \cdot m_B^{n_2} \quad \text{Ec. 102}$$

$$\frac{dm_C}{dt} = r_c \cdot k_2 \cdot m_B^{n_2} - k_3 \cdot m_C^{n_3} \quad \text{Ec. 103}$$

$$\frac{dm_D}{dt} = r_d \cdot k_3 \cdot m_C^{n_3} \quad \text{Ec. 104}$$

- Se toman como valores iniciales $m_A = 100$, y cero para las otras especies. Para calcular la masa de una especie en un instante $m_{(i+1)}$ se parte de la masa del punto anterior $m_{(i)}$ y se integran las expresiones usando la aproximación de Euler.
- El intervalo de tiempo que se ha tomado es de 0,4 s.
- Se preparan seis columnas en la hoja de cálculo, una para el tiempo y las siguientes para cada una de las expresiones siguientes:

$$m_A(i+1) = m_A(i) - k_1 \cdot [m_A(i)]^{n_1} \cdot \Delta t$$

$$m_B(i+1) = m_B(i) + z_b \cdot k_1 \cdot [m_A(i)]^{n_1} \cdot \Delta t - k_2 \cdot [m_B(i)]^{n_2} \cdot \Delta t$$

$$m_C(i+1) = m_C(i) + z_c \cdot k_2 \cdot [m_B(i)]^{n_2} \cdot \Delta t - k_3 \cdot [m_C(i)]^{n_3} \cdot \Delta t$$

$$m_D(i+1) = m_D(i) + z_d \cdot k_3 \cdot [m_C(i)]^{n_3} \cdot \Delta t$$

$$m_T = m_A + m_B + m_C + m_D$$

La sexta columna corresponde a la masa total, será la suma de cada de las especies

- En otras columnas se preparan unas ecuaciones similares para las masas pero cuyos coeficientes serán parámetros variables $k_1, k_2, k_3, n_1, n_2, n_3, z_b, z_c, z_d$ para que los varíe el complemento solver.
- En una nueva columna se calcula el cuadrado de la diferencia entre los valores
- Se realiza los cálculos con el complemento solver para que la suma de los cuadrados de las diferencias sea mínimo.

Tabla 13

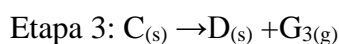
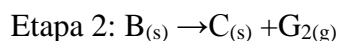
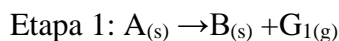
Valores	escogidos	hallados
$k_1 =$	$1,21 \cdot 10^{-02}$	$6,30 \cdot 10^{-03}$
$k_2 =$	$6,33 \cdot 10^{-06}$	$3,76 \cdot 10^{-06}$
$k_3 =$	$5,00 \cdot 10^{-04}$	$5,85 \cdot 10^{-02}$
$n_1 =$	0,57	0,70
$n_2 =$	2,00	0,50
$n_3 =$	1,00	1,26
$z_b =$	0,330	0,267
$z_c =$	0,570	0,000
$z_d =$	0,450	1,000

El coeficiente de correlación $r=0,999925$.

Los resultados son equivalentes un buen coeficiente de correlación pero con otro conjunto de parámetros cinéticos. Algunos autores recuerdan la gran interrelación entre los tres parámetros cinéticos. [ARNOLD, M., 1981].

5.4 Ajuste por el método de Runge-Kutta.

Los resultados del ajuste por método numérico de integración de ecuaciones diferenciales de Runge-Kutta se recogen en las tablas 54 a la 59. La ecuación diferencial de pérdida de masa se ha planteado suponiendo tres reacciones consecutivas:



Donde A es el poliuretano de partida, B y C productos intermedios y D es el residuo sólido de la tercera etapa y G_1 , G_2 , G_3 los gases que se forman en cada una de las tres etapas. Se cumple que la masa total en cada instante en el crisol es la suma de la masa de A remanente, de los productos intermedios B y C, y del residuo D, ($w_T = w_A + w_B + w_C + w_D$). Para cada sólido que interviene en las reacciones descritas se planteó una ecuación diferencial tomando como modelo el de orden de reacción:

$$-\frac{dw_A}{dt} = A_1 \cdot e^{-E_1/RT} \cdot w_A^{n_1} \quad \text{Ec. 105}$$

$$\frac{dw_B}{dt} = z_1 \cdot A_1 \cdot e^{-E_1/RT} \cdot w_A^{n_1} - A_2 \cdot e^{-E_2/RT} \cdot w_B^{n_2} \quad \text{Ec. 106}$$

$$\frac{dw_C}{dt} = z_2 \cdot A_2 \cdot e^{-E_2/RT} \cdot w_B^{n_2} - A_3 \cdot e^{-E_3/RT} \cdot w_C^{n_3} \quad \text{Ec. 107}$$

$$\frac{dw_D}{dt} = z_3 \cdot A_3 \cdot e^{-E_3/RT} \cdot w_C^{n_3} \quad \text{Ec. 108}$$

Donde n_1 , n_2 , n_3 son los órdenes de reacción para la descomposición de las sustancias A, B y C respectivamente, y z_1 , z_2 y z_3 son las conversiones correspondientes en tanto por uno.

El método de trabajo ha sido:

- La curva de pérdida de masa se dividió en un número igual de puntos equidistantes en tiempo.
- La masa para cada uno de estos puntos se interpola a partir de las medidas experimentales de la curva termogravimétrica.

-
- Cada una de estas cuatro ecuaciones diferenciales se integra por el método Runge-Kutta
 - Se calcula la masa total como la suma de las masas de las cuatro especies presentes.
 - Para cada punto en que se dividió la curva se establece la diferencia entre la masa experimental y la masa total, así calculada. Esta diferencia se eleva al cuadrado para evitar que las desviaciones positivas se compensen con las negativas.
 - La suma de estos cuadrados es el valor que se minimiza empleando, para ello, la hoja de cálculo Excel.

5.4.1 Ensayos en el equipo TA 2950.

En las tablas 54 y 55 se muestran los resultados obtenidos en los ajustes por el método de Runge-Kutta para el PUR-poliéster y PUR-poliéter respectivamente en las series en que se variaba la velocidad de calentamiento en el equipo TA2950. En las gráficas de la figura 61 se observa la evolución del factor preexponencial (A), la energía de activación (Ea), y en la figura 62 el orden de reacción y factor de conversión en función de la velocidad de calentamiento para los ensayos realizados en corriente de aire.

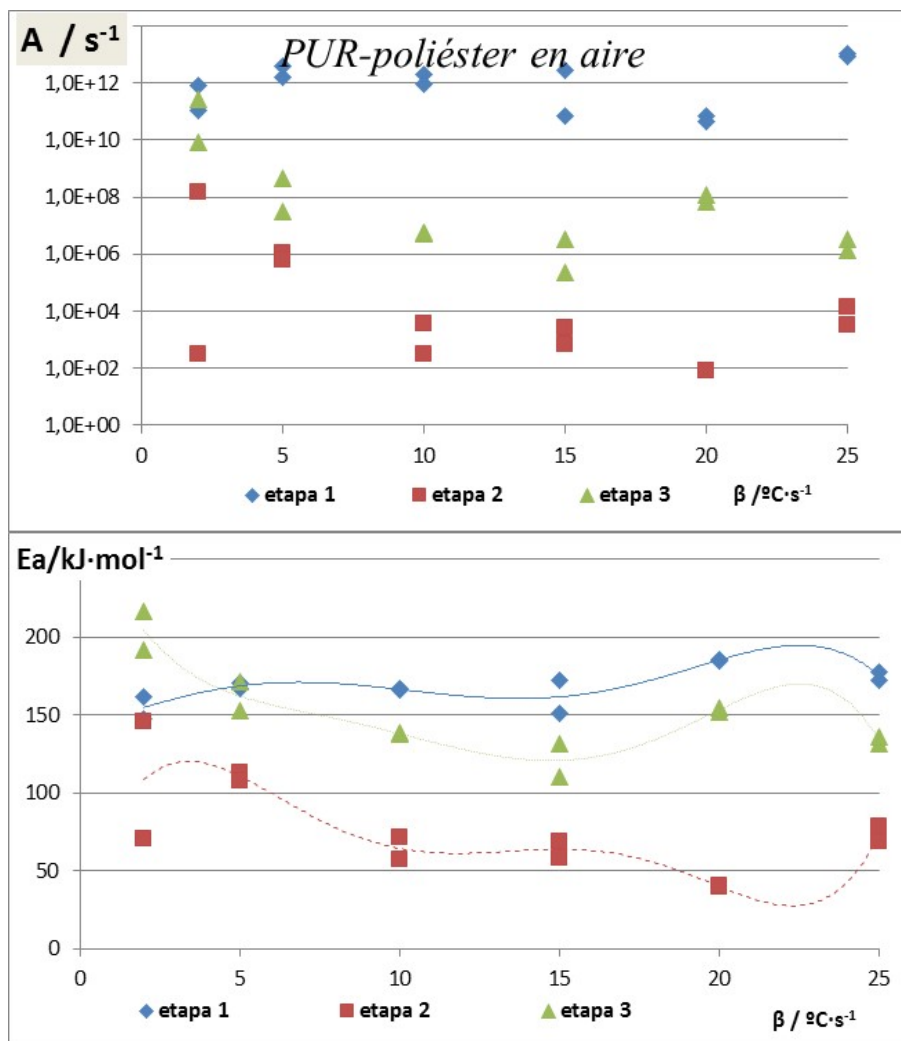


Figura 61 Resultados ajustes Runge-Kutta (I), factor pre-exponencial (arriba) y energía de activación (abajo) del PUR-poliéster en aire, equipo TA2950

Hay que indicar que en la representación del factor pre-exponencial(A) se ha utilizado una escala logarítmica en el eje de ordenadas, y que las líneas de tendencia asociadas a la energía de activación, orden de reacción y factor de conversión ayudan a visualizar la tendencia de las variaciones sin intentar dar ninguna expresión matemática de ajuste. En general, se obtienen coeficientes de correlación bastante elevados, del orden de 0,9999 para las velocidades más bajas y

0,99999 para las velocidades más rápidas. En estas últimas se dispone de un menor número de puntos en los datos experimentales.

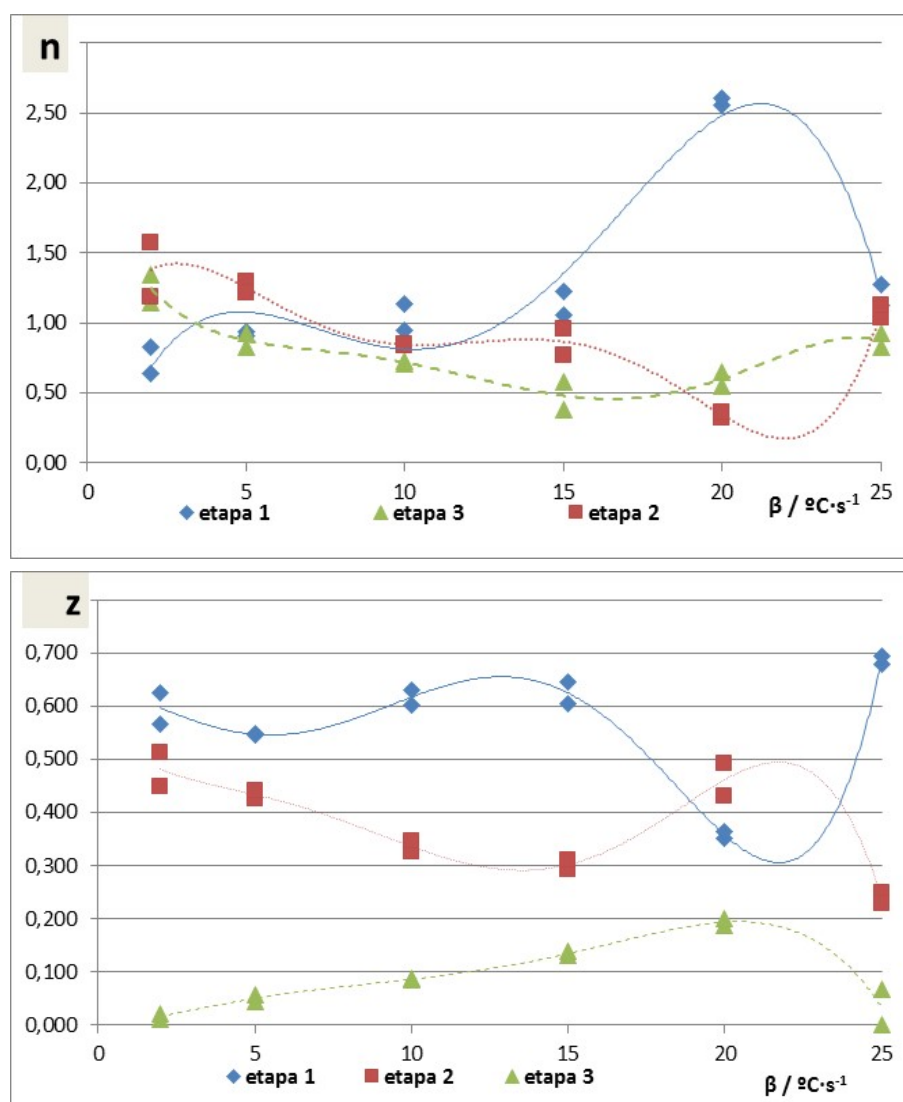


Figura 62 Resultados ajustes Runge-Kutta (II), orden de reacción (arriba) y factor de conversión, z (abajo) del PUR-poliéster en aire equipo TA 2950

En el caso del PUR-poliéster la energía de activación varía de entre 148 y 186 kJ/mol para la primera etapa. En la segunda y la tercera etapa la dispersión de energías de activación es mucho mayor: de 40 a 146 kJ/mol y de 111 a 217 kJ/mol respectivamente. Algo similar ocurre con los factores pre-exponenciales, ya que el grado de variación de la segunda y tercera etapa es muy grande: del orden de 10^7 en la segunda etapa y 10^6 en la tercera. Respecto al orden de reacción de la primera etapa la mayor desviación se da para la velocidad de calentamiento de 20 °C/min en donde ambas réplicas dan un valor de 2,6. A esta velocidad de calentamiento se obtiene la energía de activación más alta, (algunos autores recuerdan la gran interrelación entre los tres parámetros cinéticos) [ARNOLD, M., 1981]. Si se excluyen los ensayos a 20 °C/min se podría pensar en un orden de

reacción igual a uno para la primera etapa de reacción. El factor de conversión, que nos indicaría que tanto por uno de producto sólido que se formaría a partir del reactivo, se mantiene en torno a 0,6 para la primera etapa (con la excepción de la velocidad de calentamiento 20 °C/min) pero, en general, decae durante la segunda etapa y crece en la tercera.

En el caso del PUR-poliéter, se tienen unas fluctuaciones mayores. Los valores que se encuentran para la energía de activación son marcadamente mayores que en el PUR-poliéster: entre 221 y 291 kJ/mol para la primera etapa, entre 105 y 187 kJ/mol para la segunda y entre 293 y 205 kJ/mol para la tercera, Esto no parece concordante con el hecho de la que la reacción de descomposición se inicia a temperaturas similares para ambos poliuretanos.

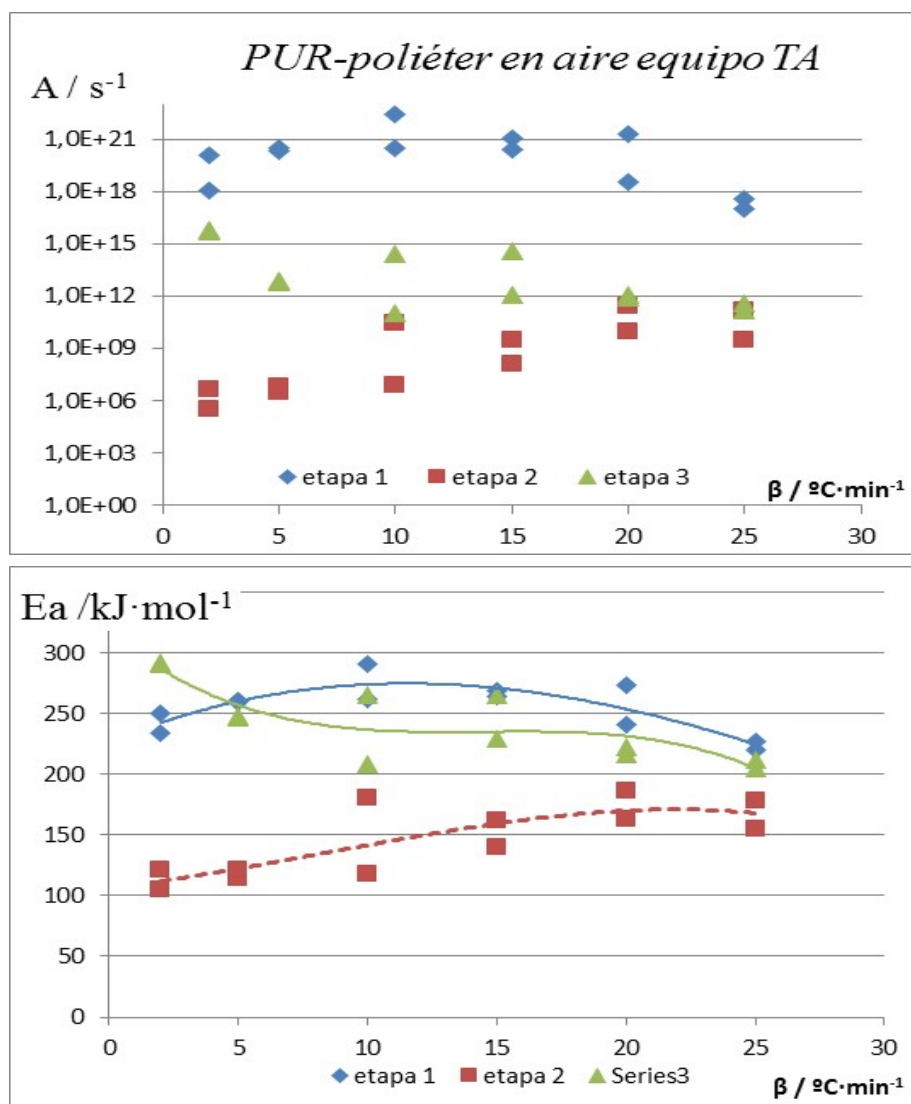


Figura 63 Resultados ajustes Runge-Kutta (I), factor pre-exponencial (arriba) y energía de activación (abajo) del PUR-polieter en aire, equipo TA2950

El factor pre-exponencial presenta valores mayores que en el otro poliuretano, lo que compensa esta mayor energía de activación. A diferencia de lo que sucede en el PUR-poliéster, el factor preexponencial de la primera etapa no se mantiene constante, aumenta para la segunda etapa y disminuye ligeramente en la tercera. Se observa que las tendencias de variación de $\ln(A)$ y E_a son parecidas, en ambos poliuretanos.

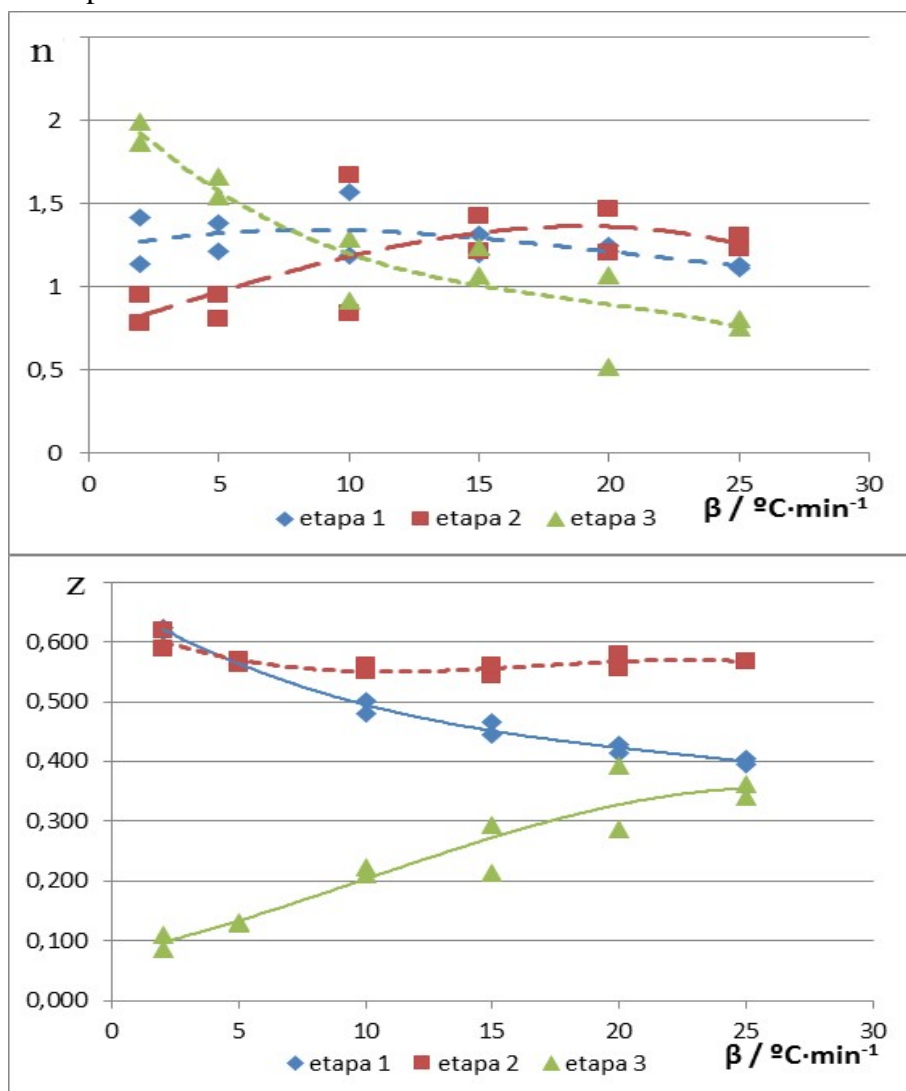


Figura 64 Resultados ajustes Runge-Kutta (II), orden de reacción (arriba) y factor de conversión, z (abajo) del PUR-poliéster en aire equipo TA 2950

El orden de reacción apenas presenta variación con la velocidad de calentamiento en la primera etapa, aumenta ligeramente en la segunda y decae en la tercera. Mientras que el factor de conversión (z) disminuye con la velocidad de calentamiento en la primera etapa, se mantiene constante en la segunda y aumenta en la tercera.

5.4.2 Ensayos en el equipo STA 1500

En los ensayos realizados con el equipo STA 1500 en presencia de aire la dispersión de A, Ea, n y z con la velocidad de calentamiento es mayor (Figuras 65 a 68). Los resultados de los ensayos en corriente de aire se recogen en las tablas 56 y 57 del apéndice.

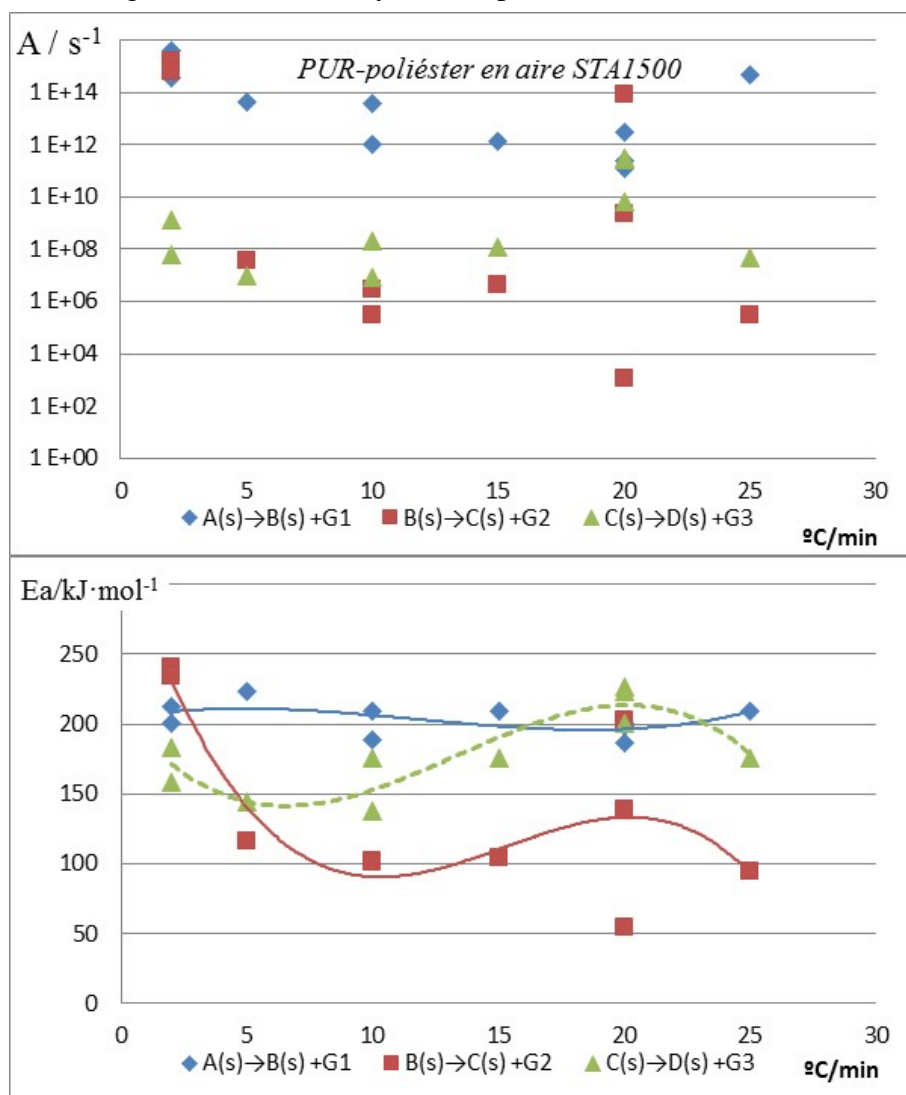


Figura 65 Resultados ajustes Runge-Kutta (I), factor pre-exponencial (arriba) y energía de activación (abajo) del PUR-poliéster en aire, equipo STA1500

Para el PUR-poliéster (Figura 65) la energía de activación está entre 186 y 218 kJ/mol para la primera etapa, entre 54 y 240 kJ/mol para la segunda y entre 138 y 227 kJ/mol para la tercera, sin que en estas dos última podamos marcar una tendencia clara.

Con respecto al orden de reacción, no se mantienen los valores constantes y sólo la tercera etapa parece mostrar un aumento con la velocidad de calentamiento. El factor de conversión tampoco se mantiene estable, sólo para la tercera componente se mantiene próximo a cero, si se desprecia un resultado a 25 °C/min.

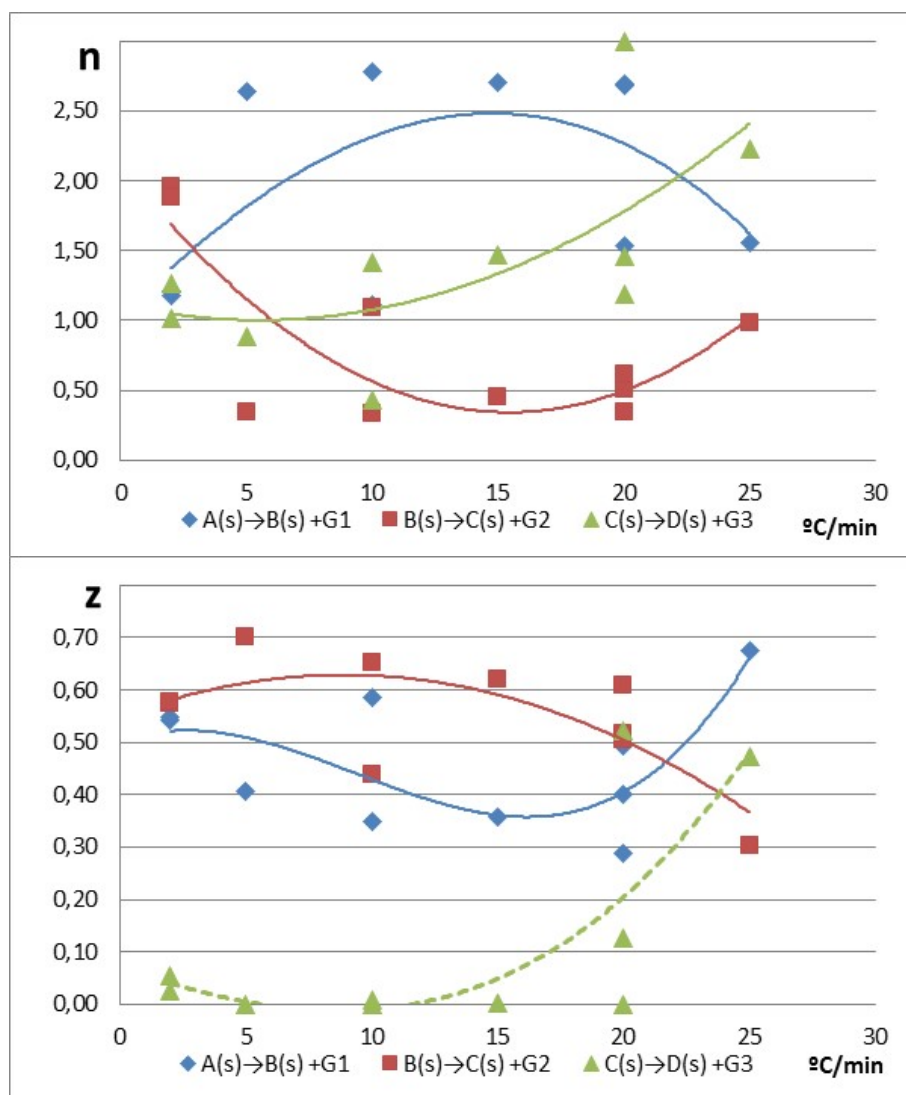


Figura 66 Resultados ajustes Runge-Kutta (II), orden de reacción (arriba) y factor de conversión, z (abajo) del PUR-poliéster en aire equipo STA1500

Para el PUR-poliéster los resultados se dan en las figuras 67 y 68.

La energía de activación se mantiene entre 217 y 284 kJ/mol para la primera etapa. Más dispersos, aún, son los resultados de la segunda y tercera etapas. En la segunda los valores mínimos y máximos se dan en las réplicas de la misma velocidad (56 y 352 kJ/mol) a 20 °C/min, y en la tercera etapa a 2 °C/min (188 y 377 kJ/mol). De forma similar, el factor preexponencial se mantiene en la primera componente, pero es muy variable en las otras dos coincidiendo estas fluctuaciones con las de la energía de activación.

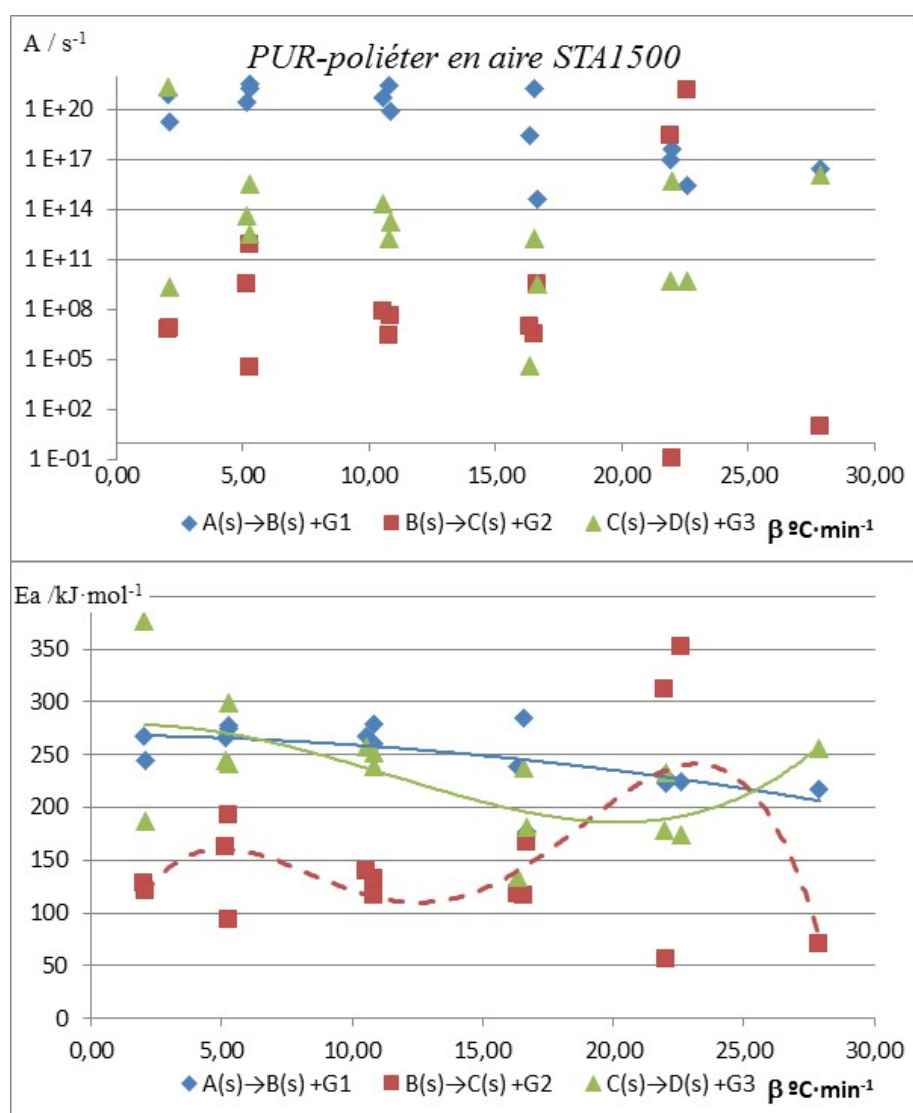


Figura 67 parámetros cinéticos (I) factor preexponencial, A(arriba) y energía de activación, Ea (abajo) PUR-poliéster en aire, equipo STA1500

Los órdenes de reacción se mantienen por debajo del 1,5 para la primera etapa, excepto en los ensayos a 20 °C/min (1,8 a 0,74).

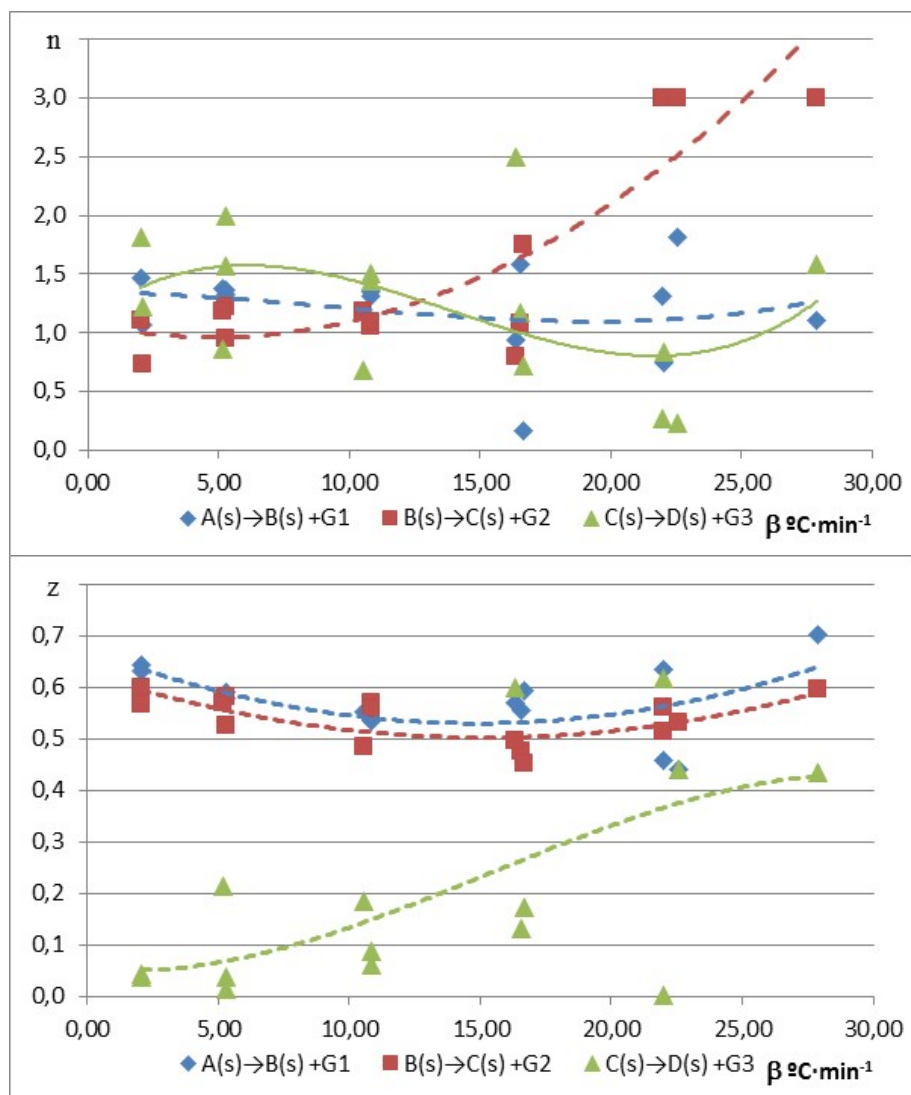


Figura 68 parámetros cinéticos(II) orden de reacción, n (arriba) y factor de conversión, z (abajo) PUR-poliéster en aire, equipo STA1500

5.4.3 Ensayos en argón

Los resultados en corriente de argón se hayan recogidos en las tablas 58 y 59 para el PUR-poliéster y para el PUR-poliéter, respectivamente.

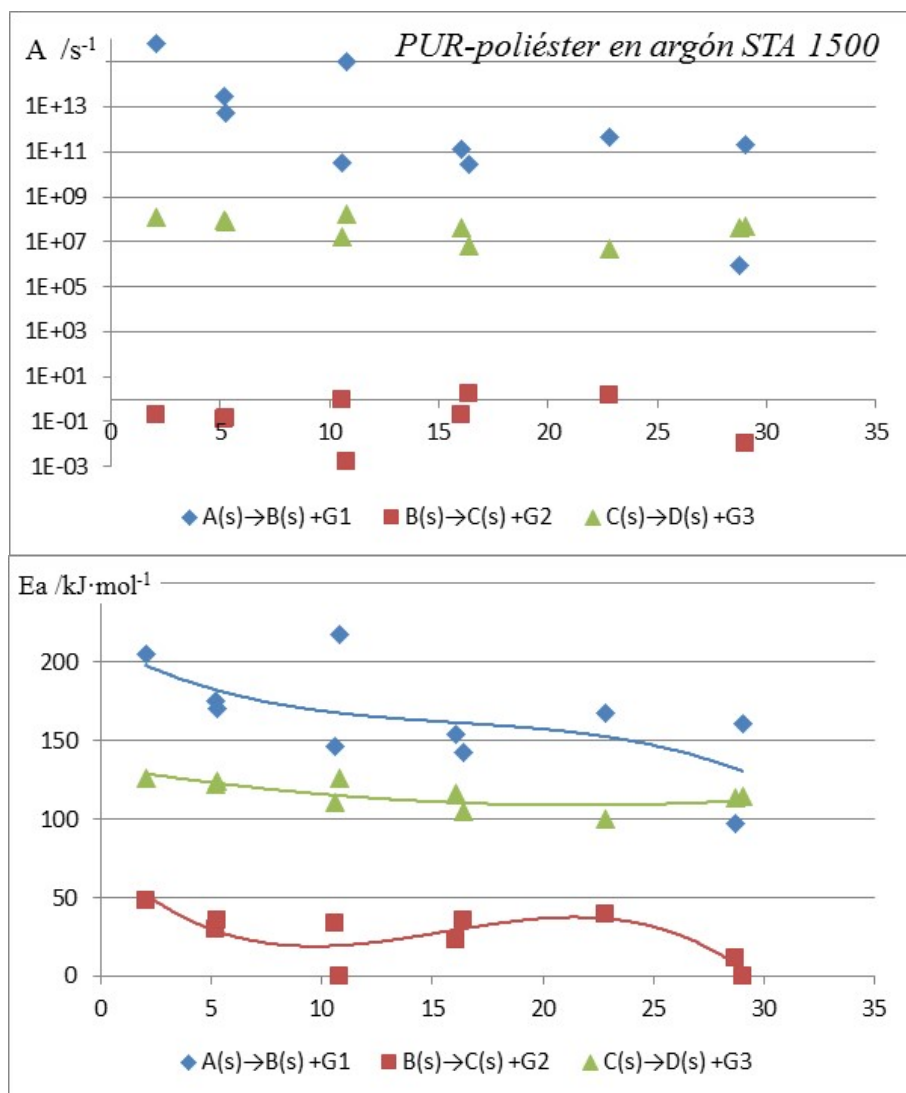


Figura 69 Parámetro cinético A(arriba) y energía de activación(abajo) del PUR-poliéster en argón, equipo STA1500

En el caso del PUR-poliéster hay poca dispersión en los resultados, con excepción de uno de ellos ensayos, el de 20 °C/min. Sin tener en cuenta este ensayo, el factor preexponencial varía entre 10^5 y 10^{15} en la primera etapa, entre 10^{-3} y 1 en la segunda y entre 10^6 y 10^8 en la tercera figura 69. Por su parte, la energía de activación está comprendida entre 97 y 218 kJ/mol en la primera etapa, entre 0 y 48 kJ/mol en la segunda y entre 101 a 126 kJ/mol en la tercera. En cuanto al orden de reacción los valores obtenidos están entre 0,6 y 1,9 en la primera etapa, entre 1,1 y 2,3 en la segunda y entre 0,2 a 0,7 en la tercera etapa, sin presentar una clara tendencia. Los factores de conversión son relativamente constantes con las velocidades de calentamiento.

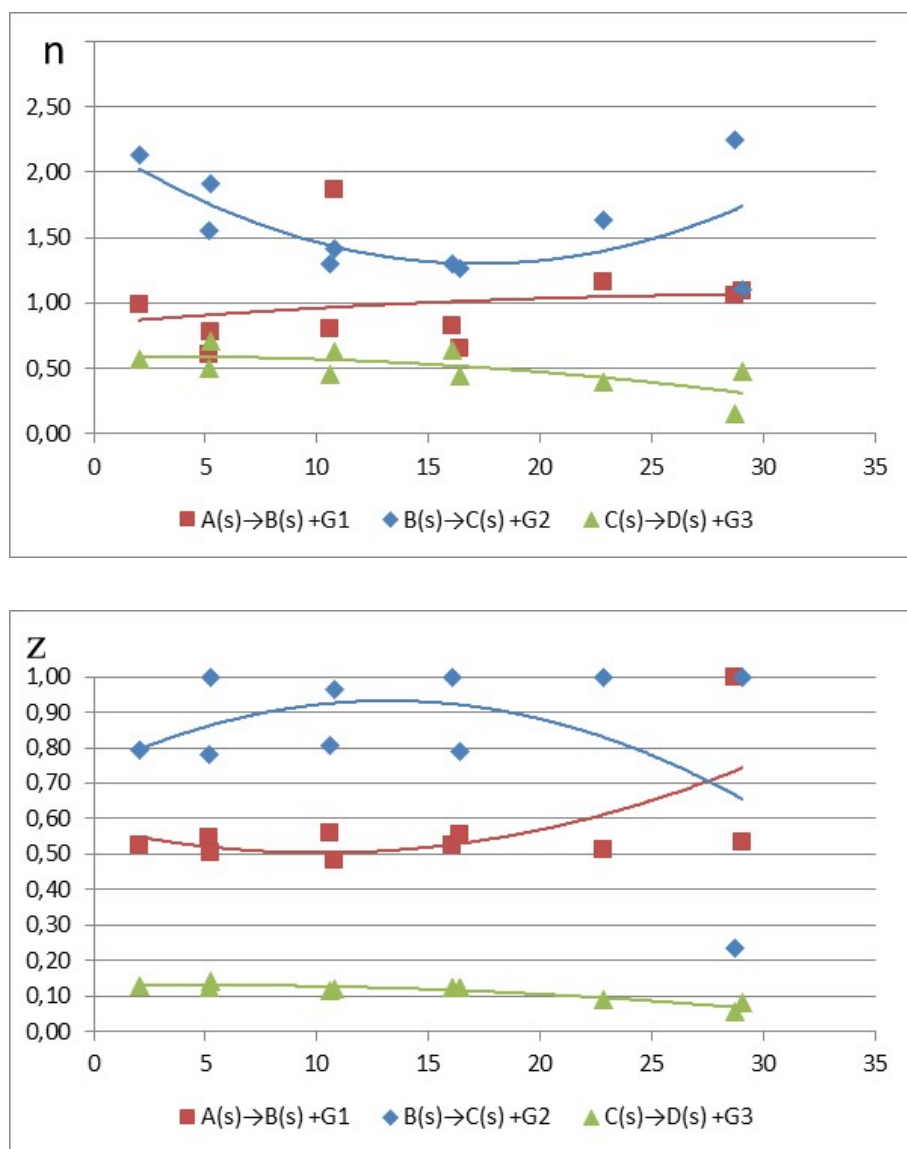


Figura 70 orden de reacción (arriba) y coeficiente de conversión(abajo) del PUR-poliéster en argón, equipo STA1500

En el caso del PUR-poliéter en argón la dispersión de resultados es muy alta como se puede comprobar en la tabla 59 del apéndice y en la figura 71.. En ellas se observa que el factor preexponencial varía de 10^9 a 10^{23} en la primera etapa, hasta 10^{35} en la segunda y de 10^{-9} a 10^{27} en la tercera. Estos márgenes de variación están muy alejados de lo que debería ser el margen de error experimental. Algunas energías de activación en la segunda y tercera etapa llegan a valores de 400 kJ/mol, siendo la primera en la única en que permanecen relativamente constantes. Algunos de los órdenes de reacción llegan a 3, en las tres etapas, que, como se ha indicado anteriormente, es el valor límite impuesto en el ajuste. El factor de conversión presenta una ligera tendencia a disminuir en la primera y tercera etapas pero no así en la segunda.

Las figuras 71 y 72 recogen la variación de estas magnitudes.

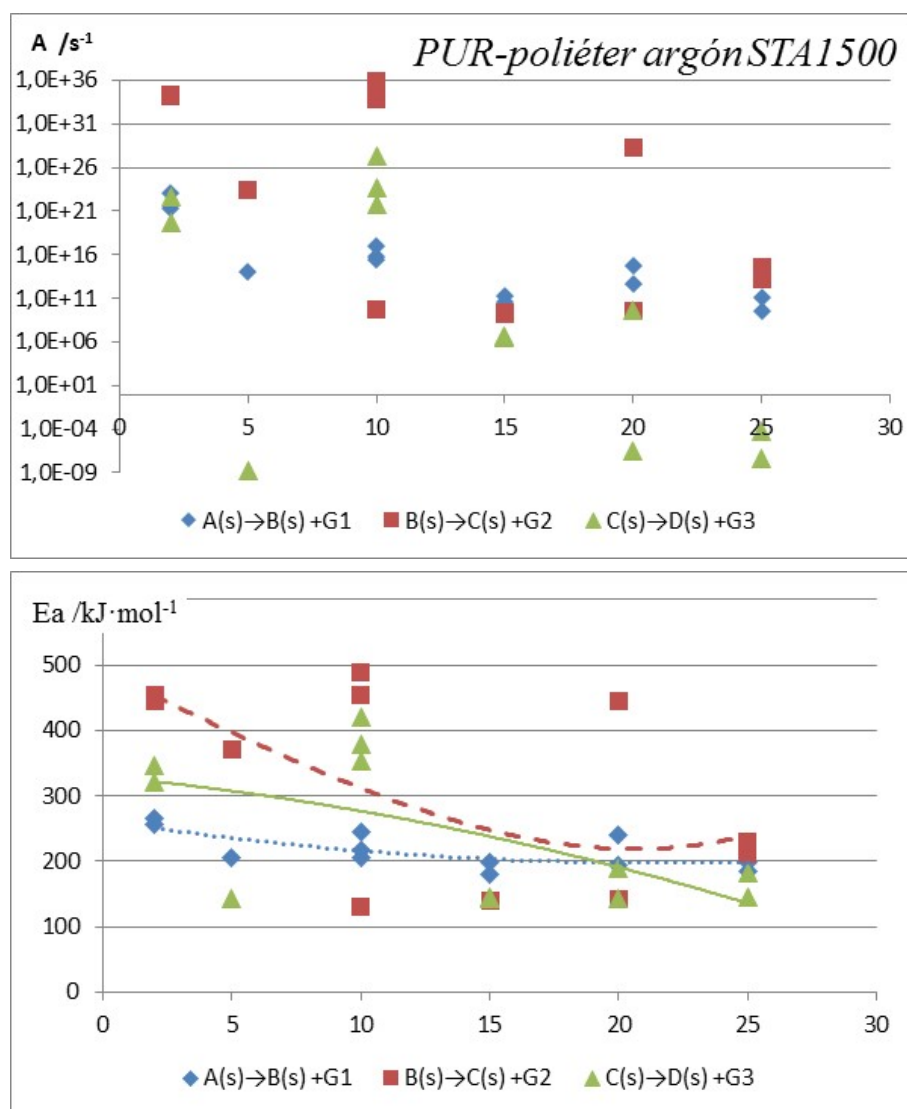


Figura 71 Factor preexponencial y energía de activación para el PUR-poliéter en argón, equipo STA1500

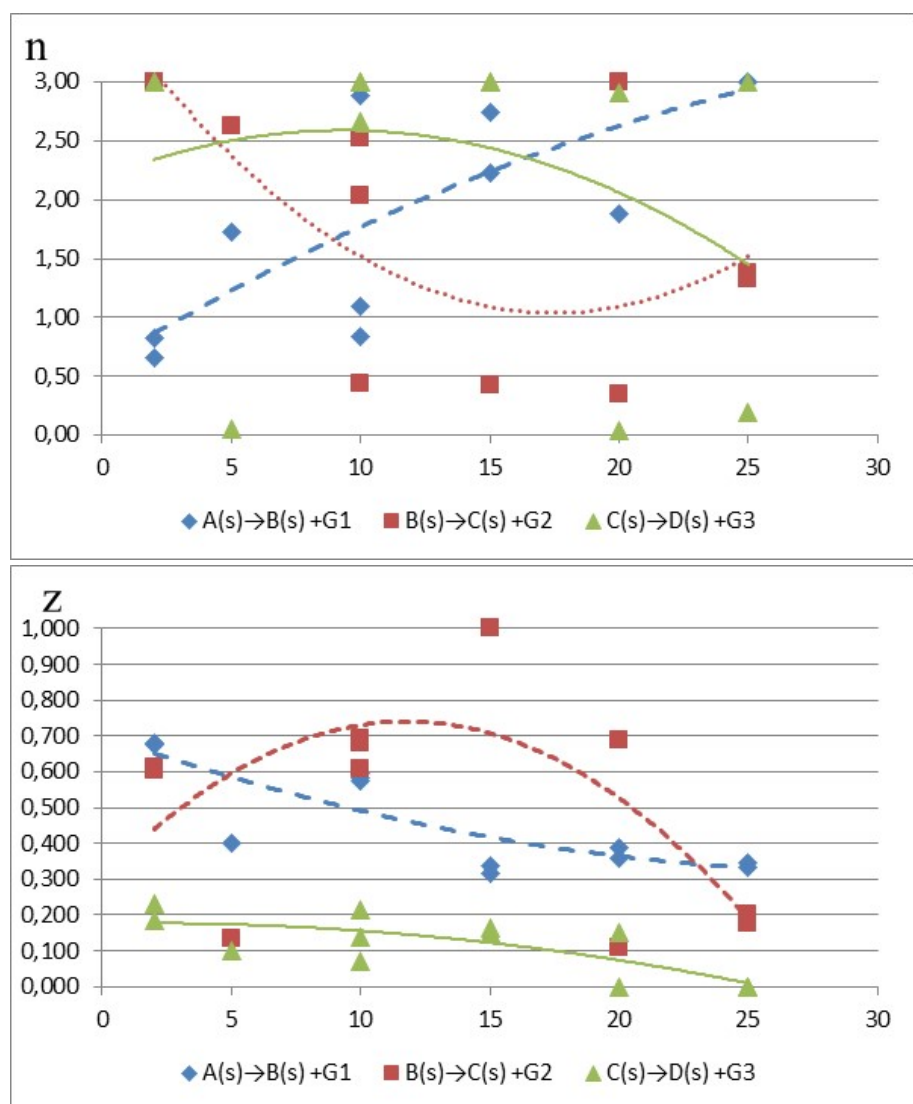


Figura 72 Ordenes de reacción (arriba) y factor de conversión(abajo) para el PUR-poliéter en argón, equipo *STA1500*

5.5 Relación entre las ecuaciones logísticas y las variables experimentales

Con el fin de comprobar si hay alguna relación entre los coeficientes de las ecuaciones logísticas y las variables experimentales, cada curva TG se ha ajustado a una suma de cinco funciones logísticas, $w_i(T)$, donde $i = 1, 2, \dots, 5$. Cada función logística tiene tres parámetros (w_{oi} , c_i , d_i) a las que se añade un valor constante (w_∞) que representaría el valor del residuo de la muestra cuando se alcanza la temperatura final del ensayo y es independiente de las funciones logísticas. Estos parámetros se calculan de forma que se minimice la suma de los cuadrados de las diferencias entre los datos TG experimentales y la suma de las funciones logísticas, según la siguiente expresión.

$$F(\text{minimizar}) = \sum \left(w_{\text{exp}} - \left[\sum_{i=1}^5 w_i(T) + w_\infty \right] \right)^2 \quad \text{Ec. 109}$$

Como función logística se ha escogido la propuesta por S. Naya [NAYA, S., 2003], usando la temperatura, en K, en vez del tiempo, pues se considera que la primera variable es más representativa cuando se utilizan distintas velocidades de calentamiento, ya que, dependiendo de esta velocidad, el tiempo para alcanzar la temperatura de degradación puede ser distinto. La temperatura y el tiempo están relacionados de forma lineal en el método de calentamiento de los equipos a través de la ecuación $T = \beta \cdot t + T_o$. Así la función utilizada quedaría de la forma

$$w_i(T) = \frac{w_{oi} \cdot e^{(c_i - T)/d_i}}{1 + e^{(c_i - T)/d_i}} = - \frac{w_{oi}}{1 + e^{(T - c_i)/d_i}} \quad \text{Ec. 110}$$

Los datos obtenidos mediante estos ajustes se encuentran recogidos desde la tabla 41 a la tabla 53 del apéndice “Resultados análisis numérico”.

5.5.1 Influencia de la variación de la masa inicial del ensayo.

La influencia del tamaño de la muestra se ha estudiado a 5 °C/min y a 20 °C/min en el equipo TA2950 con crisoles de platino en corriente de aire. Se han escogido estas dos velocidades de calentamiento porque se observó un comportamiento diferente cuando la muestra se calienta con velocidades lentas a cuando lo hace con velocidades rápidas. Para intentar determinar alguna relación entre los coeficiente de las ecuaciones logísticas y las variables experimentales se han representado los valores de los coeficientes frente al parámetro experimental que se modificaba, superponiendo los valores de las cinco funciones logísticas usadas en los estudios.

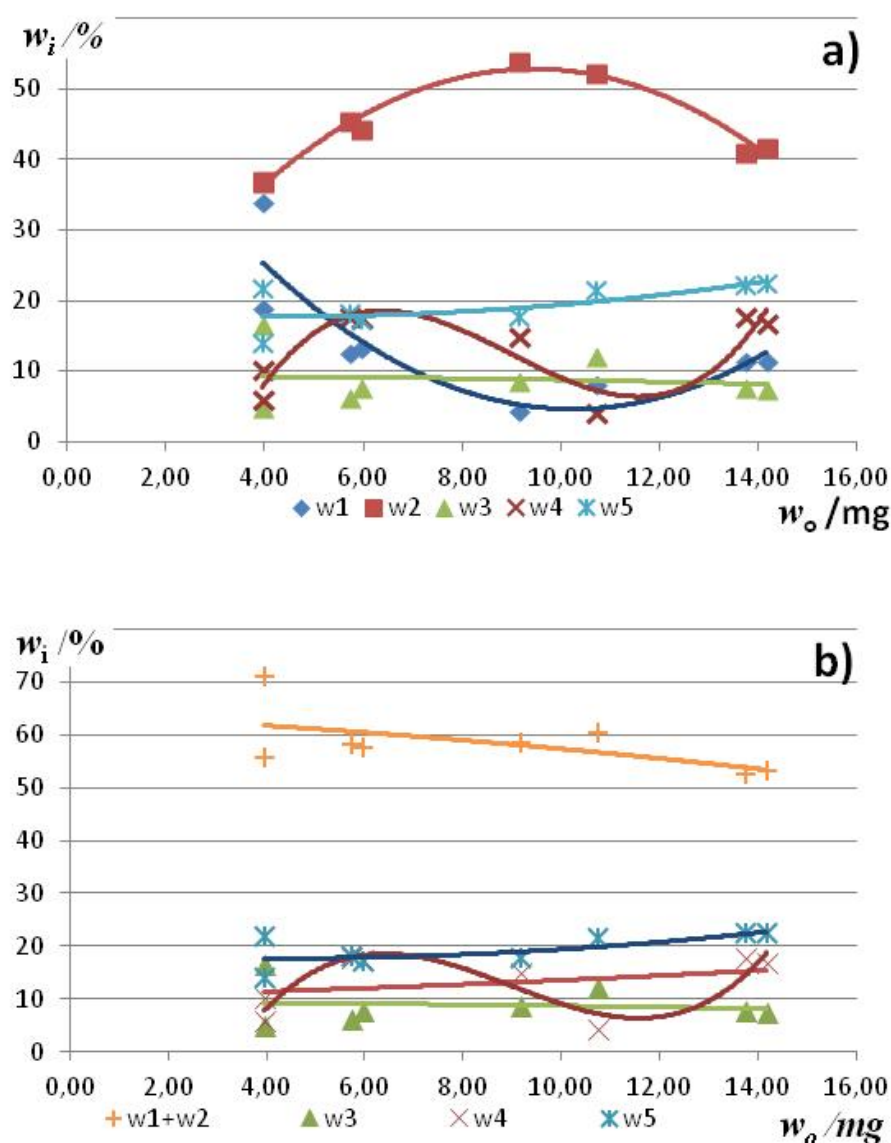


Figura 73 Variación del coeficiente logístico, w_i con la masa inicial del PUR-poliéster calentado a 5 °C/min en el equipo TA2950. a) Coeficientes w_i , b) ídem sumando $w_1 + w_2$.

5.5.1.1 Ensayos a 5 °C/min

En el caso del PUR poliéster a 5 °C/min los datos se encuentran en la tabla 44 del apéndice. La variación del coeficiente w (masa inicial de las funciones logísticas), en porcentaje, se muestra en la figura 73 a). Se observa una notable variación en los datos de la primera y segunda componente (w_1 y w_2), manteniéndose relativamente constantes las otras tres (w_3 , w_4 y w_5). Sin embargo, si se suman los coeficientes w_1 y w_2 , se observa una mayor regularidad, como se ve en la figura 73-b. Este mismo efecto se observa para el PUR poliéster. Una posible explicación es que estos procesos ocurren a temperaturas muy próximas, ya que el parámetro c , que indica el punto de inflexión de cada una de las funciones logísticas, está entre 594 y 601 K en la primera función y alrededor de 610 K en la segunda, excepto para una réplica de 4 mg que se obtiene para $c_2=623$ K.

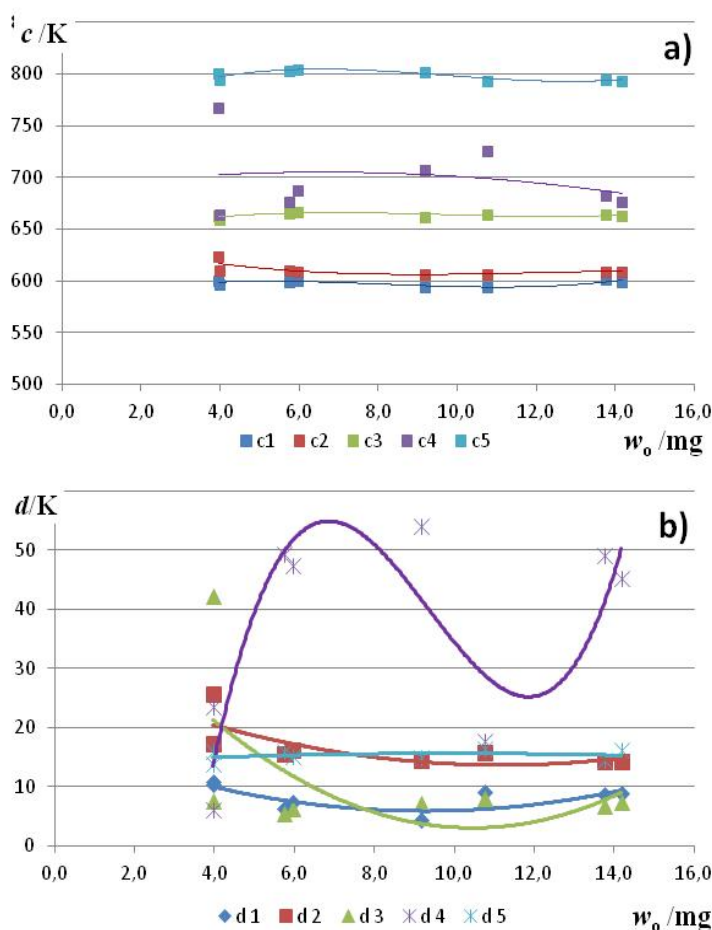


Figura 74 a) Variación de los parámetros c en a) y d en b) para el PUR-poliéster a 5 °C/min en aire en el equipo TA2950

El coeficiente c , relacionado con el punto de inflexión de las funciones logísticas, es el parámetro usado, en este trabajo, para ordenar estas funciones. Así la función logística 1 (L1) se le asigna a la que tiene el menor valor de c , mientras que la función 5 (L5) es la que tiene el mayor. Este parámetro mantiene una cierta constancia, siendo la correspondiente a la componente 4 la que

presenta mayor dispersión, ya que para una de las réplicas con una masa de 4 mg se tiene un valor de c_4 de 767 K, mientras que las demás se encuentra entre 683 y 726 K.

El parámetro d , relacionado con las pendientes de las curvas logísticas (Figura 74 b)), presenta una menor reproducibilidad en los ensayos realizados con menor masa (4 mg). Para todas las masas ensayadas, el mayor valor de d se obtiene para la función logística 4 (d_4), mientras que los menores se tienen en d_1 y d_3 .

En el caso del término w_∞ sus valores varían entre 0 y 1,9 %, siendo este último el correspondiente a una masa experimental inicial w_0 de 10 mg.

Poliéster uretano

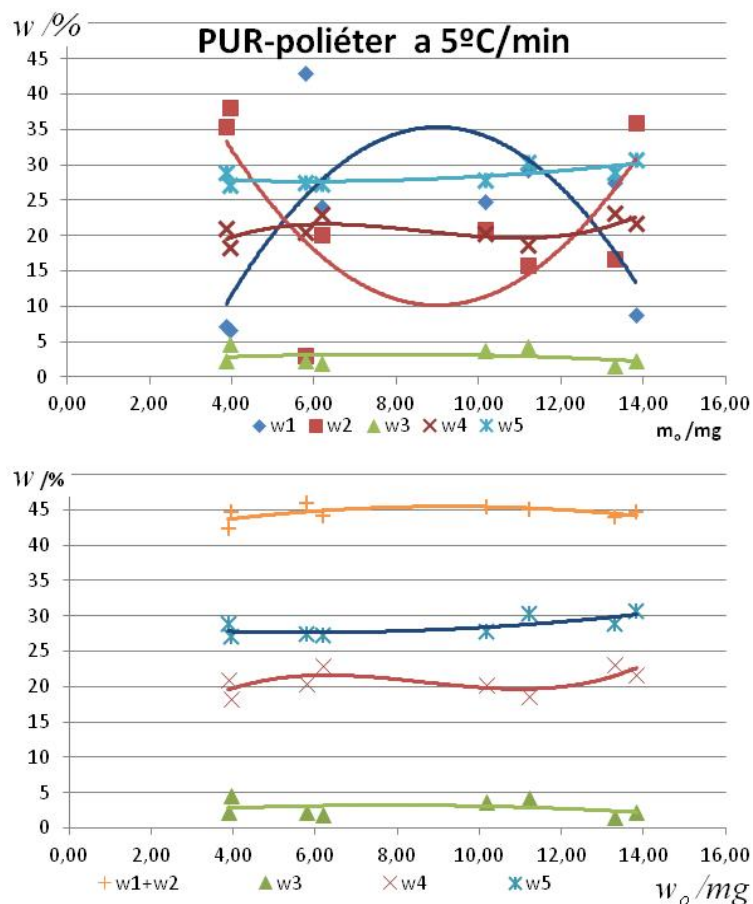


Figura 75 Variación del coeficiente logístico, w_i con la masa inicial del PUR-poliéster calentado a 5 °C/min en el equipo TA2950. a) Coeficientes w_i , b) ídem sumando $w_1 + w_2$

En el caso del PUR-poliéster calentado a 5 °C/min, (Tabla 46), al estudiar la variación del coeficiente w_i , de cada componente logística respecto a la masa experimental inicial (w_0), se observa que no hay regularidad en w_1 y w_2 , pero si se mantienen constantes w_3 , w_4 y w_5 . Al igual de lo que sucede en el PUR-poliéster, la suma de las dos primeras componentes $w_1 + w_2$ se mantiene constante figura 75. Como en aquel caso, w_1 y w_2 se encuentran a temperaturas muy próximas (diferencias entre

23,4 y 4,3 °C), y a la influencia de los datos iniciales cuando todavía no se inició la descomposición, (entre 25 °C y aproximadamente 200 °C) en el ajuste.

El parámetro c se mantiene constante en todas las series. Por su parte, el parámetro d aumenta casi linealmente con el aumento de la masa en la primera componente logística (L1), mientras en la tercera componente (L3) presenta una mayor dispersión.

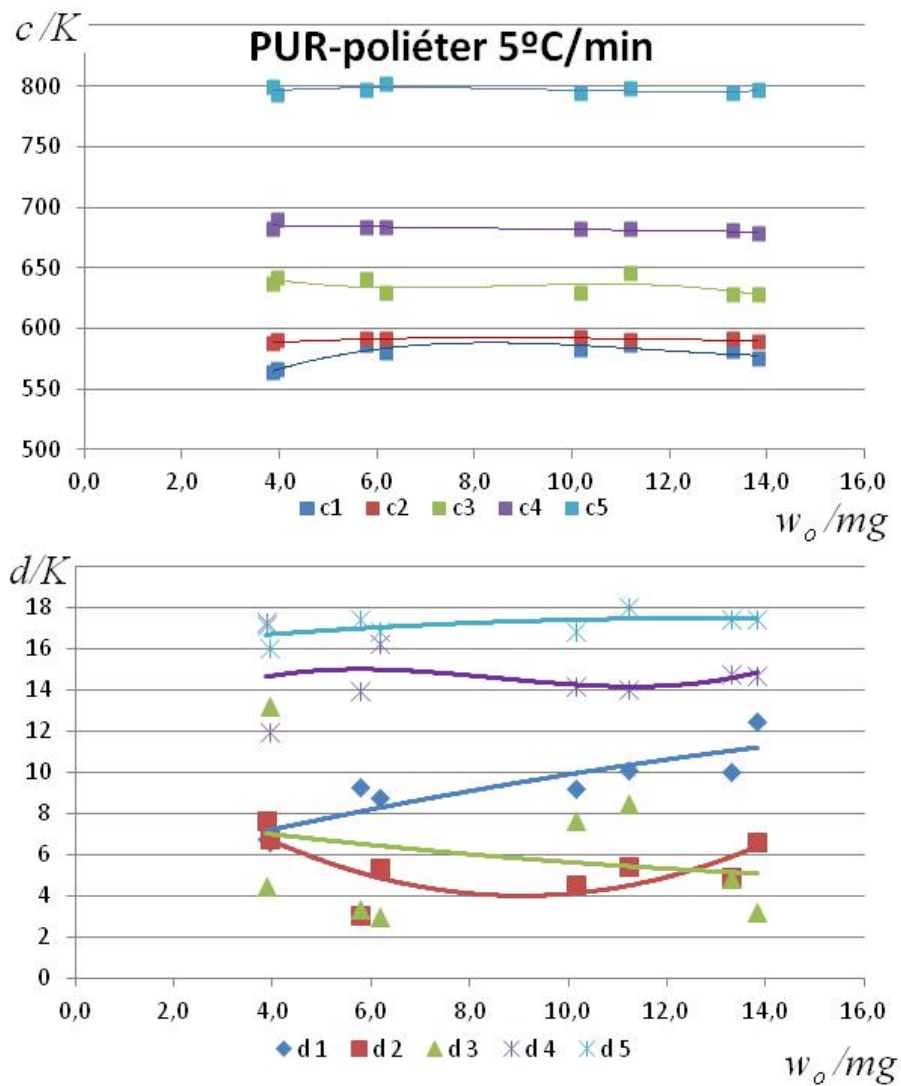


Figura 76 Variación con la masa inicial del parámetro c y del parámetro d para el PUR-poliéter a 5 °C/min en aire. Equipo TA2950

5.5.1.2 Ensayos a 20 °C/min

Los datos de los cuatro parámetros para los ensayos llevados a cabo con el PUR-poliéster a 20 °C/min, se recogen en la tabla 45 del apéndice. La figura 77a) recoge la variación del parámetro w agrupando las dos réplicas realizadas. Su variación es similar para $w_1 + w_2$, pero ahora su importancia es mayor que a 5 °C/min, ya que esta suma representa el 75 % de la pérdida de masa, pudiéndose producir un solapamiento de las otras tres etapas. El parámetro w_∞ se mantiene invariable, tomando el valor cero en todos los casos, no fluctuando como en los ensayos a 5 °C/min.

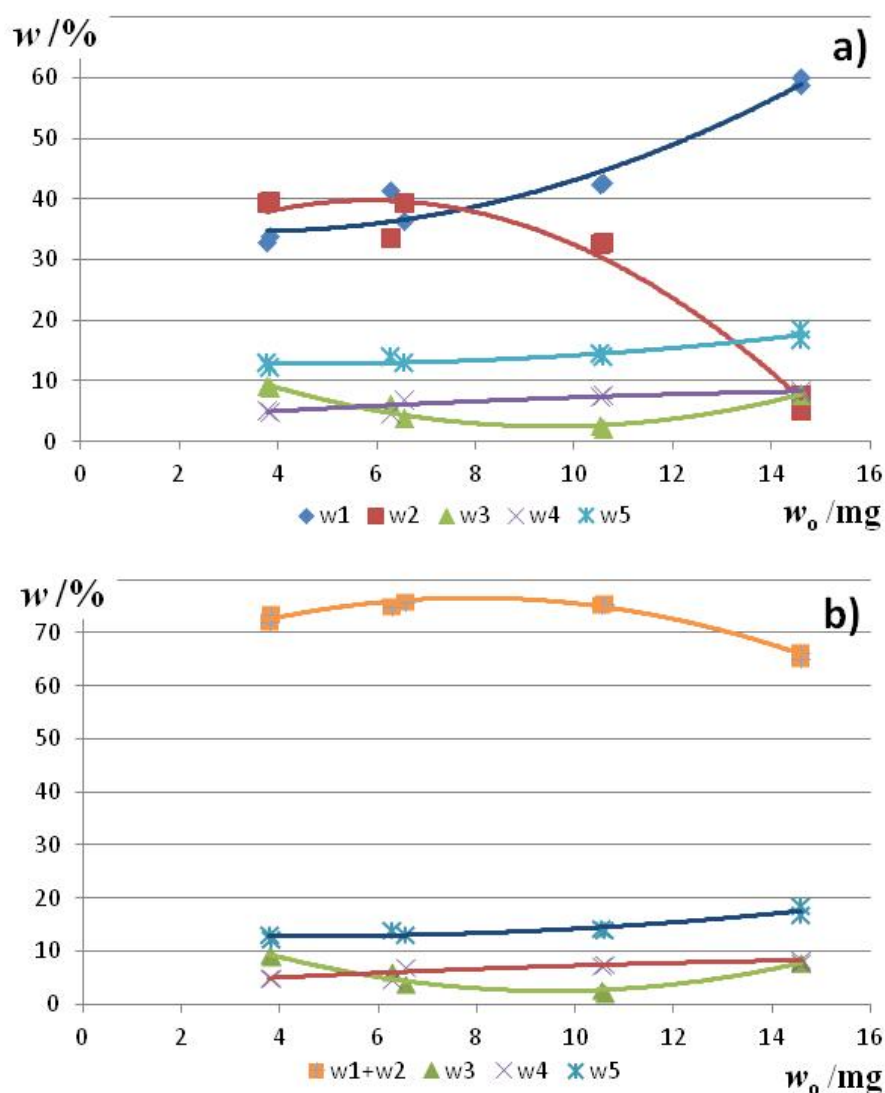


Figura 77 Variación del coeficiente logístico, w_i con la masa inicial del PUR-poliéster calentado a 20 °C/min en el equipo TA2950. a) Coeficientes w_i , b) ídem sumando $w_1 + w_2$.

La disminución del valor del parámetro c_4 , es notable, frente a su habitual constancia. La reproducibilidad del parámetro d es pequeña en el caso de la función logística 4 (d_4) y mayor en las otras componentes, excepto una brusca caída para d_2 en los ensayos con mayor masa (14 mg), lo que representa una mayor velocidad de pérdida de masa.

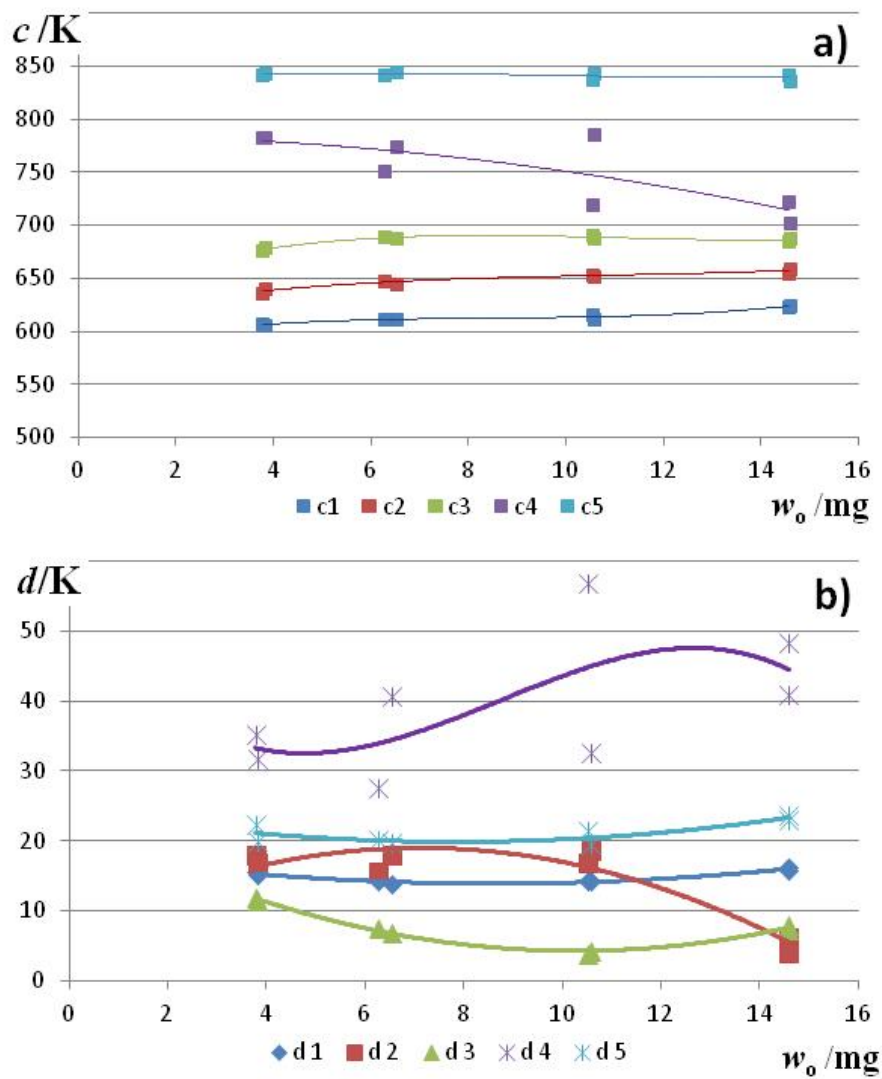


Figura 78 Variación de los coeficientes logísticos, c y d con la masa inicial para el PUR-poliéster a 20 °C/min en el equipo TA2950.

Los resultados para el PUR poliéter, a 20 °C/min, se recogen en la tabla 47 del apéndice.

Al estudiar la variación del parámetro w , (Figura 79), sólo w_5 se mantiene constante. A la suma de los coeficientes w_1+w_2 habría que añadir la suma w_3+w_4 para observar una cierta constancia. Esto probablemente se debe a que, cuando se aumenta la velocidad de calentamiento, el tiempo que la muestra permanece a cada temperatura es menor, y que aquellos procesos que transcurren lentamente a bajas temperaturas pueden quedar solapados por otros que sólo se desarrollan a altas temperaturas. Sin embargo, al agrupar coeficientes de masa no se debe olvidar que la suma de todos ellos ($w_1+w_2 + w_3+w_4+w_5$) es 100 %.

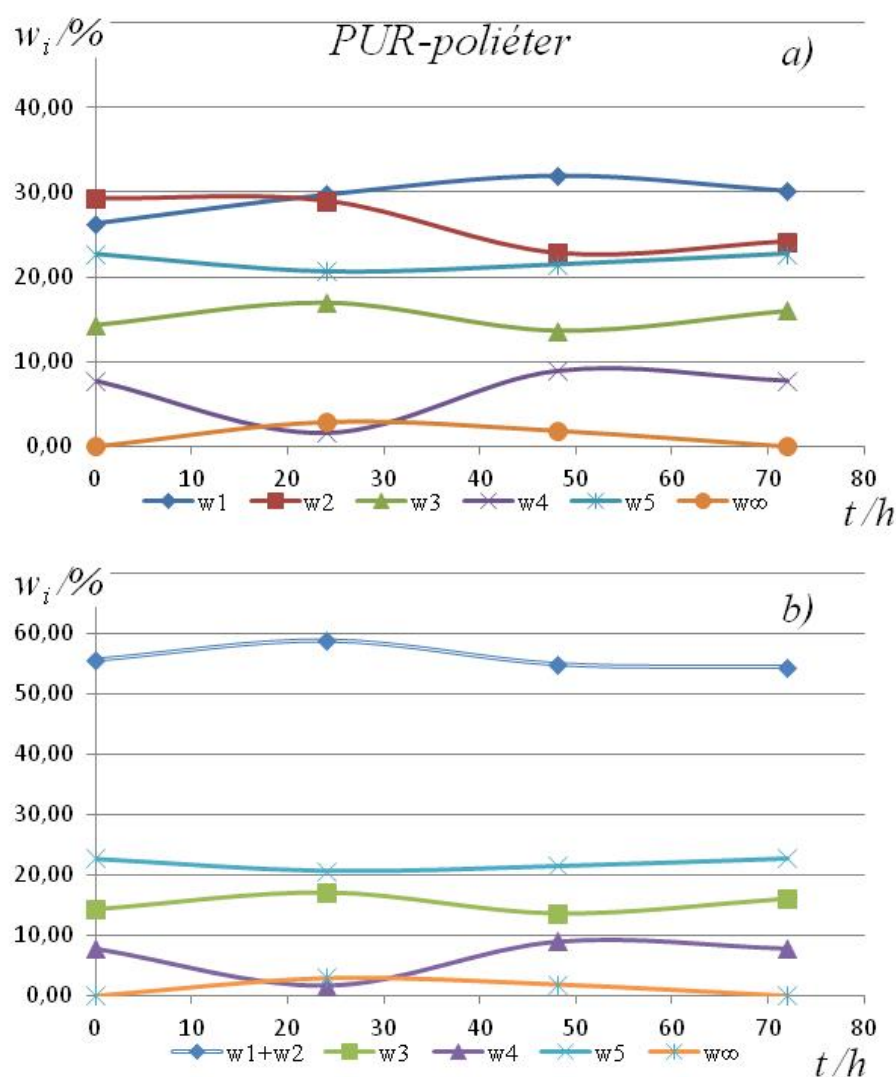


Figura 79 Variación del coeficiente logístico, w_i con la masa inicial del PUR-poliéter a 20 °C/min en el equipo TA2950. a) Coeficientes w_i , b) ídem sumando $w_1 + w_2$.

Los parámetros c , figura 80, se mantienen constantes, lo que confirma la idea de que no afecta la cantidad de masa puesta en el crisol en el intervalo de 4 a 14 mg. En cuanto a los parámetros d , d_1 y d_2 se mantienen constantes, mientras que d_5 presenta una ligera disminución con w_0 y las variaciones de d_4 y d_3 son más irregulares sobre todo en caso del este último.

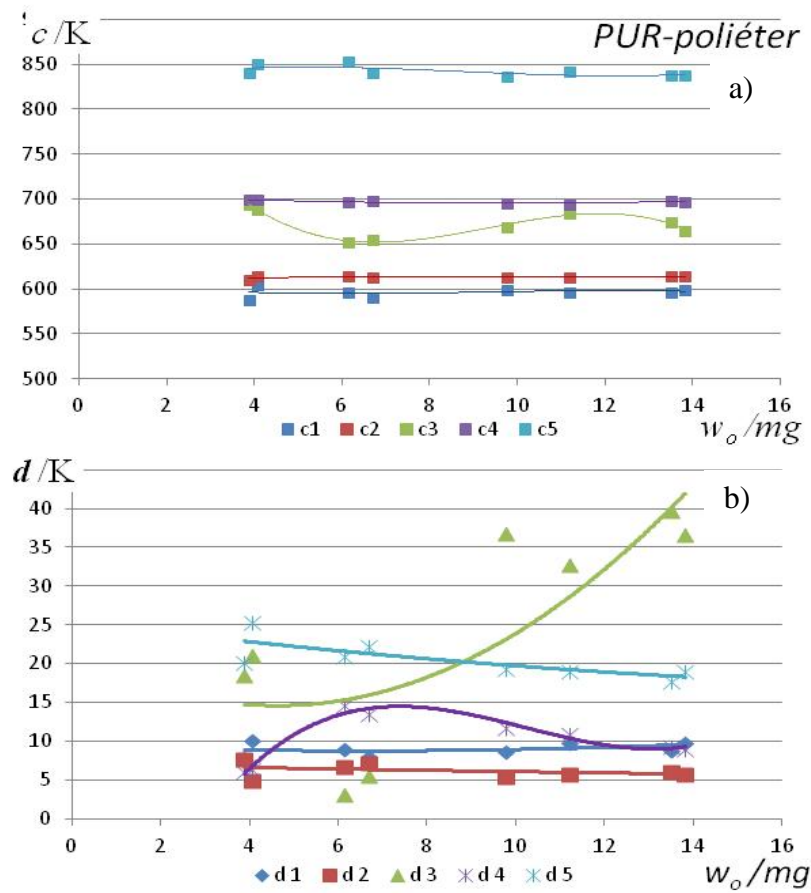


Figura 80 Variación del coeficiente logístico, w_i con la masa inicial del PUR-poliéter calentado a 20 °C/min en el equipo TA2950. a) Coeficientes w_i , b) ídem sumando $w_1 + w_2$

5.5.2 Efecto de la demora en la realización del ensayo.

La tabla 43 recogen los datos de la influencia del tiempo de demora desde el corte de la muestra hasta la realización del ensayo para el PUR-poliéster y el PUR-poliéter respectivamente, realizados como se describe en la página 67. Como ya se comentó, el ensayo del poliéster uretano con 48 horas de demora se despreció por un problema en el flujo de aire ya que no circuló con el mismo caudal que en los otros ensayos.

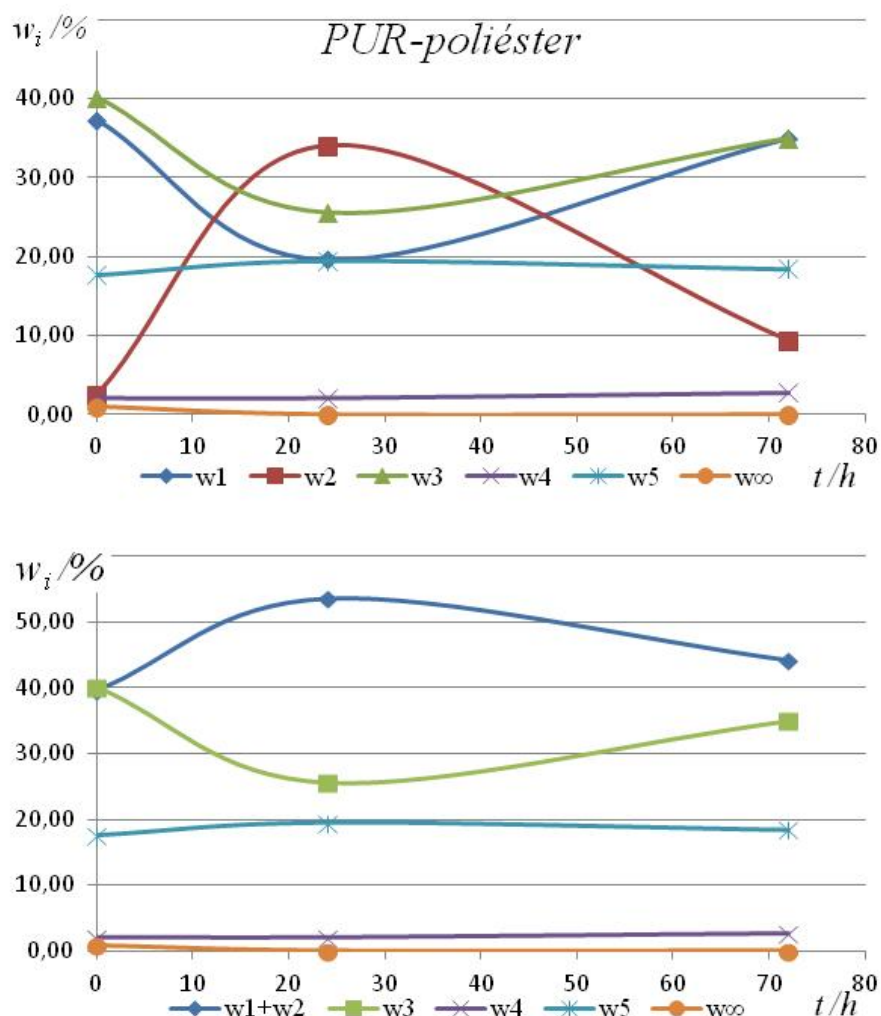


Figura 81 Variación del coeficiente logístico, w_i con la demora en la realización del ensayo PUR-poliéster a 20 °C/min en el equipo TA2950. a) Coeficientes w_i , b) ídem sumando $w_1 + w_2$

Las curvas termogravimétricas del PUR-poliéster para distintos tiempo de demora se superponen casi exactamente entre sí. La reproducibilidad de los parámetros logísticos es muy alta salvo en el ensayo sin demora en el cual los valores de la función logística L2 presentan unos valores muy bajos para la masa (w_2) y la anchura del pico (d_2). Conviene recordar que si w_2 aumenta de una forma notable, los otros coeficientes w deben disminuir para que se cumpla que la suma de todos ellos sea 100 %. El término w_∞ apenas tiene un valor apreciable para el ensayo sin demora, mientras que

los otros ensayos se pueden considerar nulo (Figura 81). La suma de los coeficientes w_1 y w_2 presenta una mayor variación con el tiempo que en los estudios de la influencia de la del peso inicial de muestra en el crisol a 5 °C/min.

La figura 82, representa la evolución del coeficiente d con el tiempo en el ensayo con el PUR-poliéster a 20 °C/min en aire. No se incluye la gráfica del coeficiente c pues apenas presenta variación.

También las diferencias en las curvas termogravimétricas experimentales del PUR-poliéster son muy poco apreciables (figura 31 de la página 70). Tampoco existe una variación muy significativa en los valores de los parámetros logísticos w , c y d de las cinco funciones (Figura 83). En el caso del parámetro w_∞ , los ensayos con tiempos de demora 0 y 72 horas ofrecieron valores despreciables.

A la vista de estos resultados se puede concluir que el tiempo de demora desde el corte de la muestra hasta su análisis termogravimétrico no influye en la cinética del proceso de degradación de ambos poliuretanos.

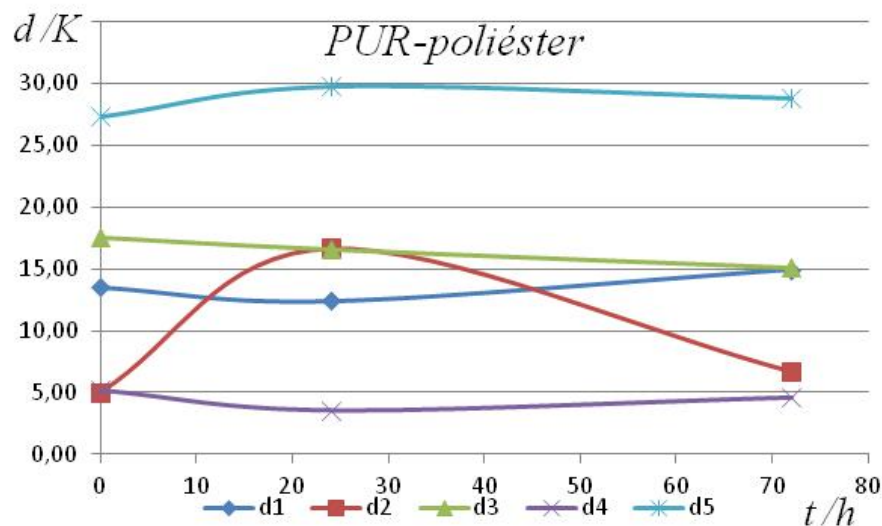


Figura 82 Variación del parámetro d , con la demora en la realización del ensayo, PUR-poliéster en aire a 20 °C/min, equipo TA2950

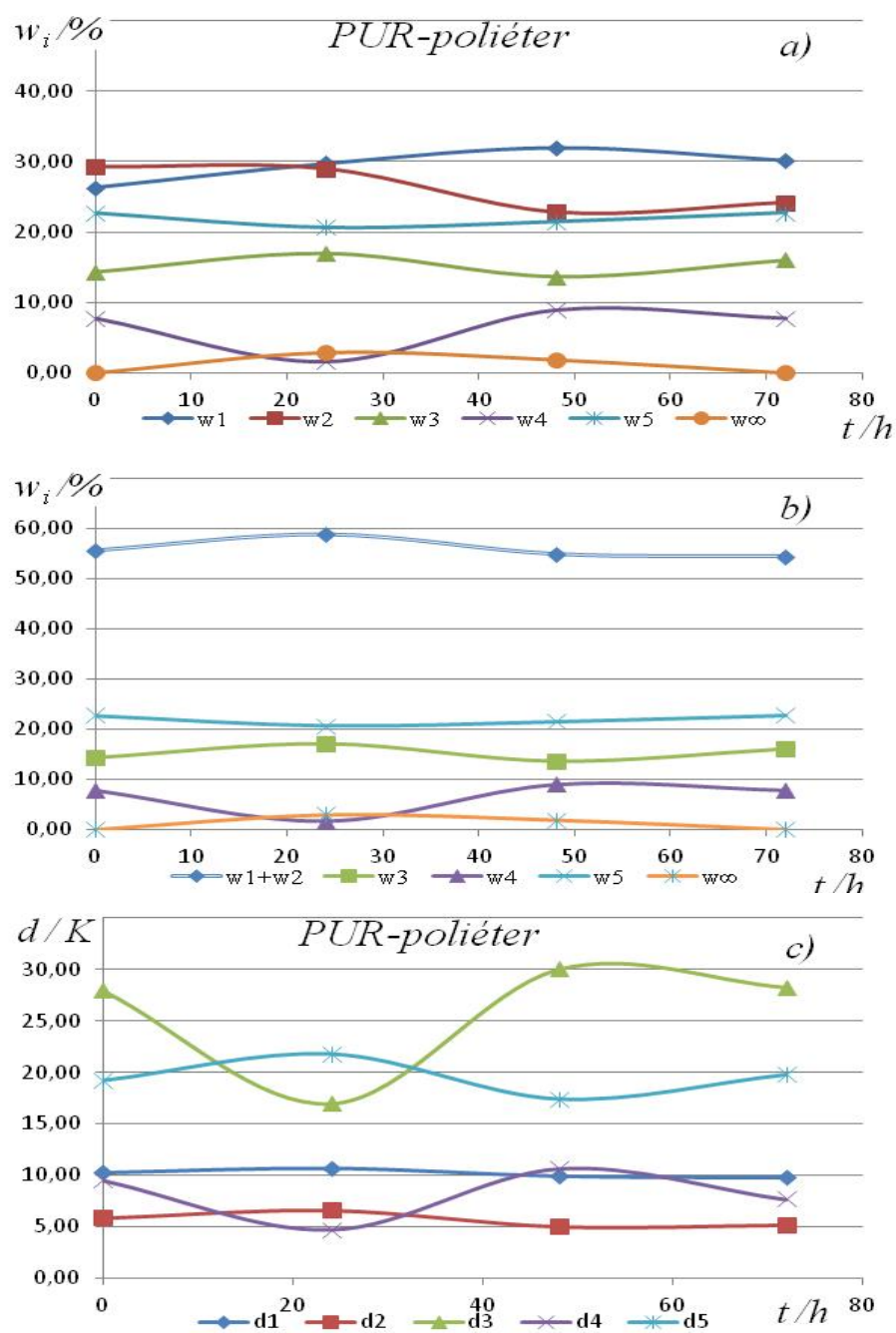


Figura 83 Variación de los coeficientes logísticos con la demora en la realización del ensayo PUR-poliéter a 20 °C/min en el equipo TA2950. a) Coeficientes w_i , b) ídem sumando $w_1 + w_2$ c) parámetro d

5.5.3 Efecto del crisol

Los ensayos en el equipo TA2950 se realizaron poniendo la muestra en un crisol de platino que básicamente es cestillo de platino de 10 mm de diámetro (Figura 38), mientras que los realizados en el STA1500, lo fueron en crisoles de aluminio desechables de 5 mm de diámetro (véase página 64). Para realizar este estudio se llevaron a cabo ensayos en los que se colocaron la muestra en cápsulas de aluminio y éstas, a su vez, se pusieron en el cestillo de platino del equipo TA2950. La diferencia entre los coeficiente de ajuste se recogen en la tabla 48 para el PUR-poliéster y en la tabla 49 para el PUR-poliéter.

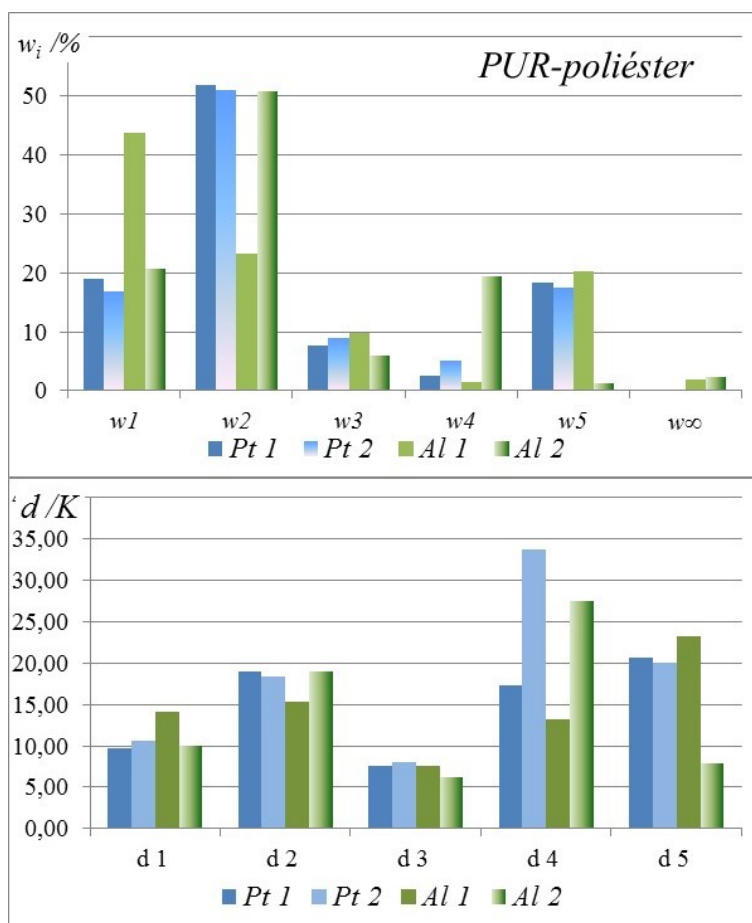


Figura 84 Efecto del crisol sobre los coeficientes logísticos w (arriba) y d (abajo), PUR-poliéster en aire, equipo TA2950

Respecto al PUR-poliéster los resultados se comparan en las figura 84. En la primera de ellas se observa la variación del coeficiente w donde se ve que la reproducibilidad entre los experimentos realizados con los crisoles de aluminio es menor que con el crisol de platino. En los ensayos realizados con este último los mayores valores se consiguieron para w_2 , mientras que los menores fueron para w_4 . El valor del residuo, w_∞ , es prácticamente cero en los crisoles de platino, mientras que está en torno a 2 % en los crisoles de aluminio. La suma $w_1 + w_2$ reduciría las diferencias, entre las réplicas, lo mismo ocurriría si se sumasen las componentes $w_4 + w_5$.

Las temperaturas a las que ocurre la mayor velocidad de pérdida de masa, parámetro c , son prácticamente coincidentes excepto para c_4 en una de las repeticiones del ensayo de aluminio que hay una diferencia de casi 100 °C.

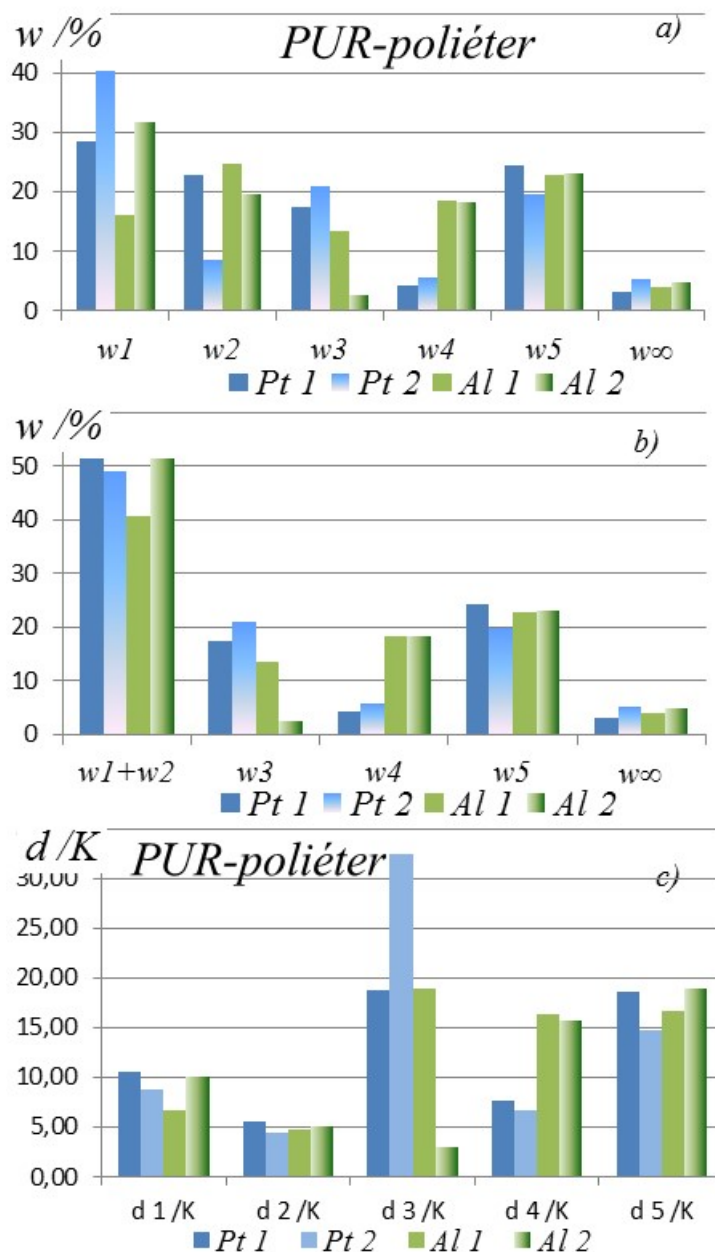


Figura 85 Efecto del crisol en los parámetros logísticos a) w y w_∞ , b) ídem agrupando $w_1 + w_2$ y c) en el parámetro d para el PUR poliéster en aire TA a 10 °C/min

El parámetro d , gráfica inferior de la figura 84, presenta una baja reproducibilidad, sobre todo en los parámetros d_4 en ambos tipos de crisoles y d_5 en el de aluminio.

A diferencia de lo que sucede en el PUR-poliéster, en los ensayos realizados con el PUR-poliéter, figura 85, se obtuvieron una gran dispersión de valores de w para ambos crisoles. En este,

los mayores valores para w corresponden a la componente w_1 con respecto a los demás parámetros. Por otra parte, el valor de w_∞ es considerablemente mayor que el determinado para el PUR-poliéster en los dos tipos de crisoles. Es en los parámetros w_3 y w_4 donde se consiguen las mayores diferencias entre los crisoles de platino y aluminio que, además, se da también en d_3 y d_4 .

La superposición de las curvas TG figura 32 del PUR-poliéster muestra que la diferencia en el trazado de la mismas es muy pequeña y, solamente, es apreciable a temperaturas entre 500 y 600 °C (773 y 873 K), (que aparentemente debería corresponder a la 5ª componente logística (678 K= c_3 , 698 K= c_4 , 827 K= c_5 en los crisoles de platino) pero esto no es así ya que las diferencias mayores se dan en la componente L4. Sin embargo es en el coeficiente d_3 , que afecta a la pendiente de la curva TG calculada, donde se da la mayor diferencia entre las réplicas de los crisoles (aproximadamente 14 K).

Sin embargo la mayor diferencia se encuentra en los errores absolutos de los ajustes de los dos poliuretanos, que es mucho menor en el PUR-poliéster. El ajuste se ha realizado en el intervalo de 200 a 600 °C, considerando unos 1170 puntos. Las sumas de los cuadrados de las diferencias entre los puntos calculados y los experimentales para el PUR-poliéster están entre 3 y 6 en el crisol de Pt y entre 1 y 3 en de aluminio, mientras que en el PUR-poliéster están entre 10 y 19 para el Pt y 4 y 13 para el de Al (Tabla 49).

5.5.4 Influencia de la velocidad de calentamiento, equipo TA2950.

La influencia de la velocidad de calentamiento en los coeficientes para el poliéster uretano se recogen en la tabla 41. En el coeficiente w , se observa, al igual que en los casos anteriores, que la suma w_1+w_2 presenta una tendencia a aumentar con la velocidad de calentamiento. Al mismo tiempo se observa una ligera disminución de los coeficientes w_3 , w_4 y w_5 , figura 86, así como en w_∞ , aunque en este caso, como corresponde al peso del residuo, los valores se mantienen muy bajos.

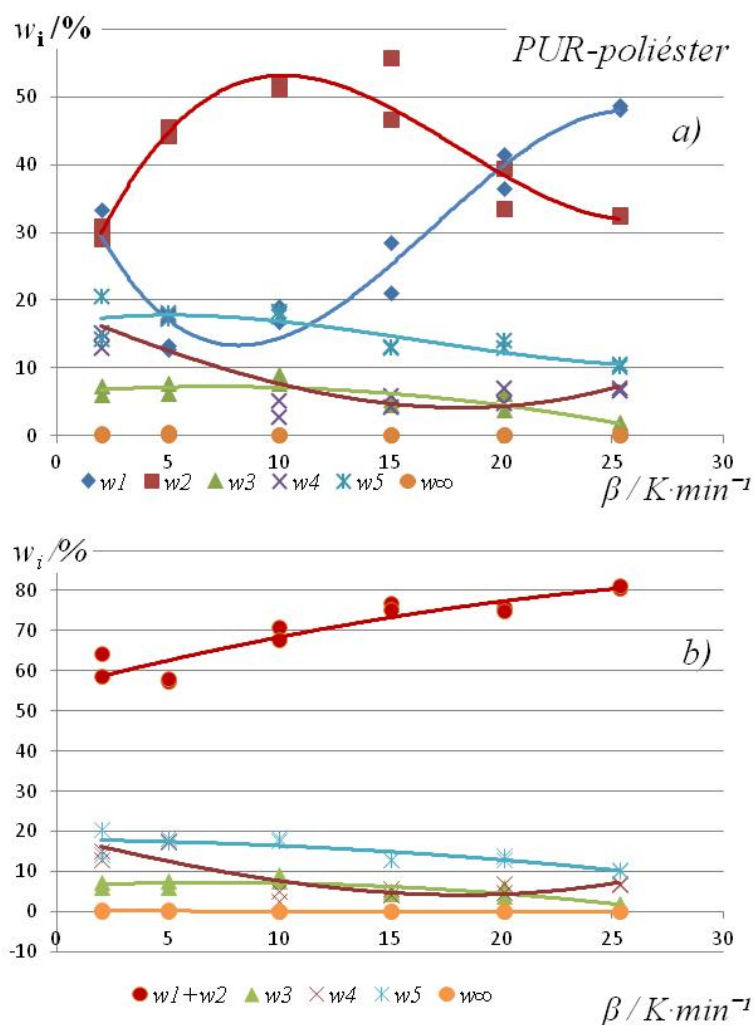


Figura 86 Parámetros de las curvas logísticas para el PUR poliéster serie velocidades de calentamiento a) w_i , b) ídem agrupando $w_1 + w_2$. Equipo TA 2950 en aire

En lo que respecta a c (Figura 87) los valores de los c_i crecen con la velocidad de calentamiento. Este hecho es normal en el análisis térmico, ya que, al aumentar β , los picos se desplazan a temperaturas cada vez más altas. Conviene recordar, también, que el coeficiente c es el que se ha utilizado para ordenar las componentes logísticas.

Respecto al coeficiente d se observa una variación no regular en la componente d_4 (entre 17 y 49 K), manteniéndose más constante para las demás componentes.

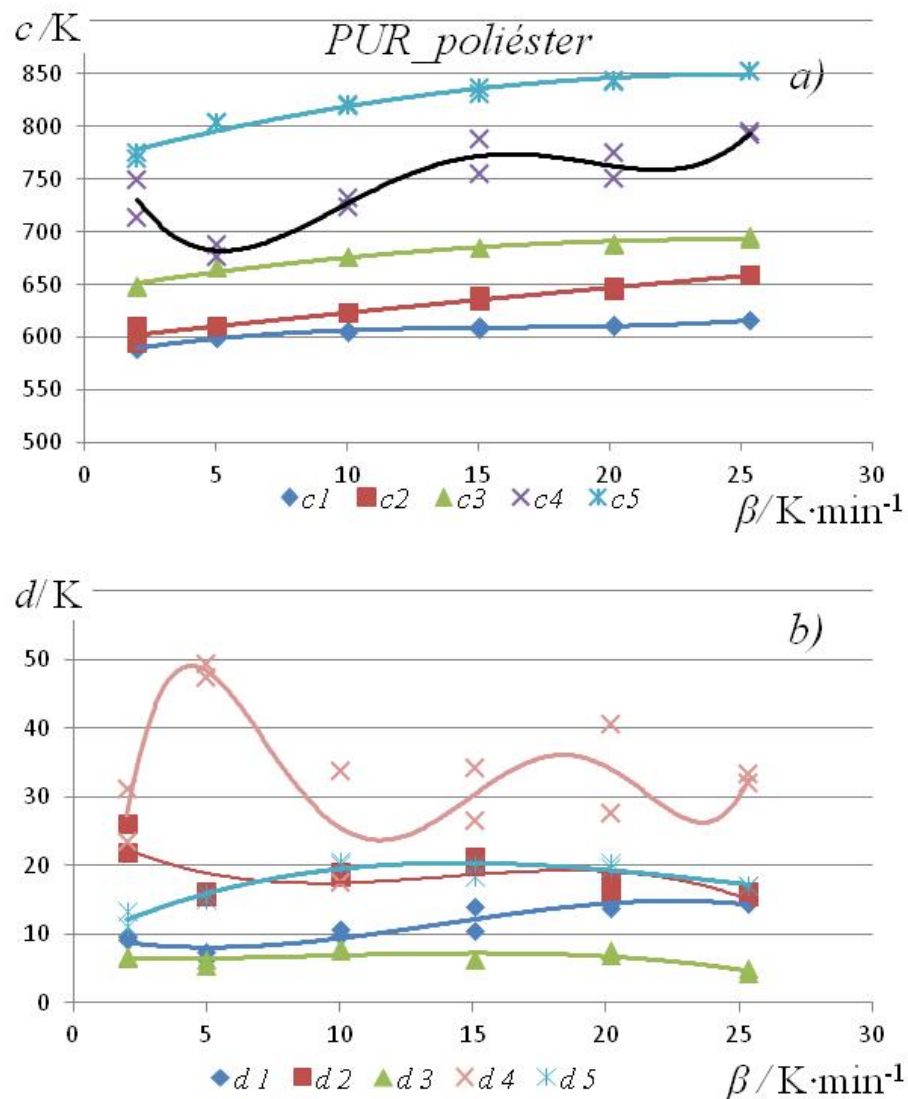


Figura 87 Parámetros de las curvas logísticas para el PUR poliéster a) c_i , b) d_i . Equipo TA 2950 en aire PUR serie velocidades de calentamiento

Los datos relativos al PUR-poliéster se recogen en la tabla 42. En la figura 88 se recoge la variación del parámetro w . En este coeficiente no existe regularidad en su variación, pero, como se ha visto en casos anteriores, al sumar $w_1 + w_2$ se observa un aumento con β . El valor de w_∞ (Figura 88) se mantiene relativamente constante para 5, 10 y 15 °C/min en donde el peso del residuo es considerablemente mayor que en el PUR-poliéster y disminuye a las velocidades de calentamiento de 20 y 25 °C/min.

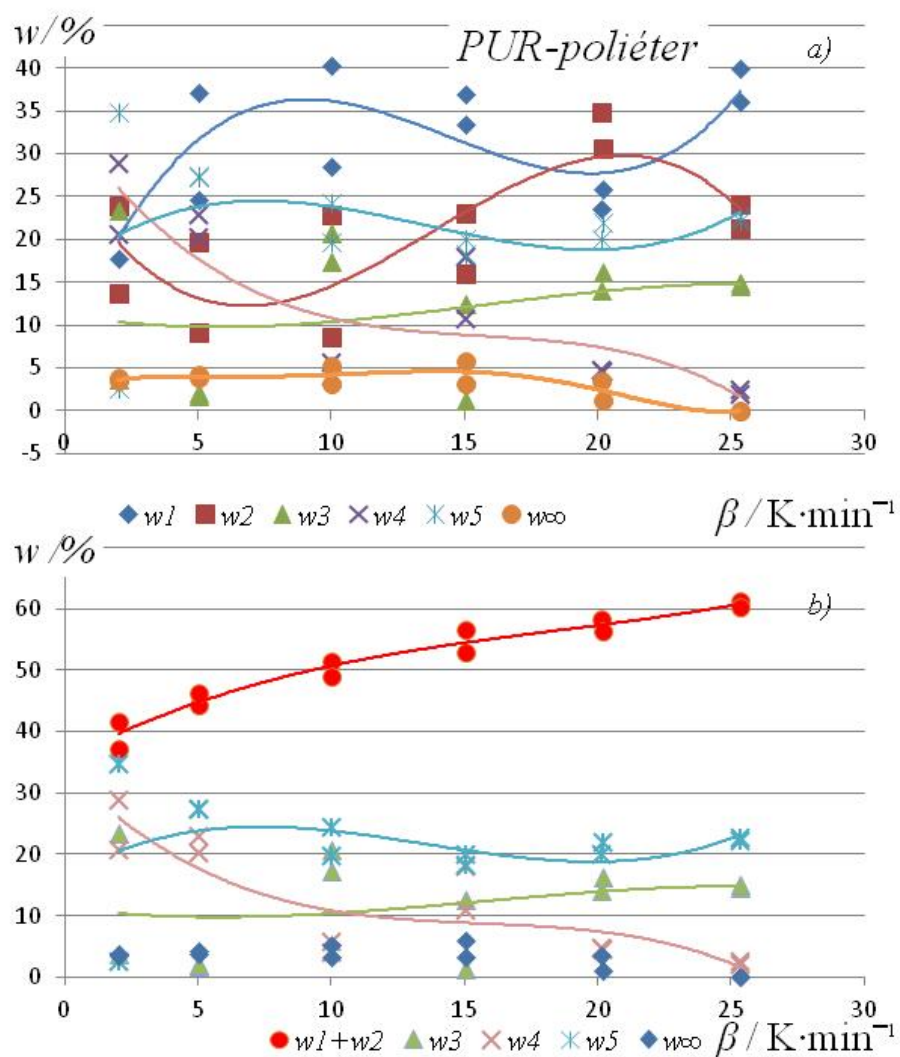


Figura 88 Variación de los coeficientes logísticos a) w_i y agrupamiento $w_1 + w_2$ para el PUR-poliéster en aire, equipo TA 2950, serie velocidad de calentamiento

Por su parte, los valores de c y d se mantienen prácticamente constantes, excepto d_3 , que presenta alguna dispersión muy notable en la réplica.

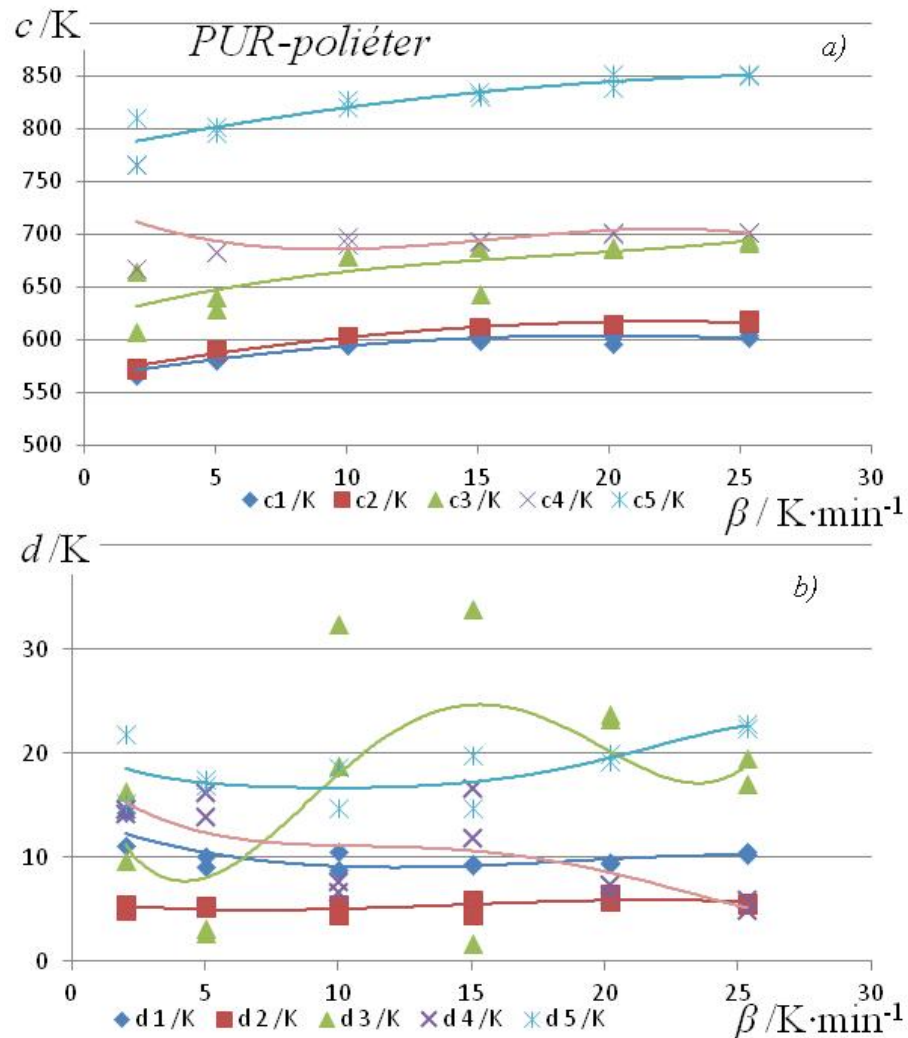


Figura 89 Variación de los parámetros logísticos a) c y b) d , para el PUR-poliéster en aire, en función de la velocidad de calentamiento. Equipo TA 2950

Para buscar una relación entre el parámetro logístico “ c ” y la velocidad de calentamiento (β) se analizaron las gráficas del variación de este parámetro c frente a la velocidad de calentamiento. En las gráficas de la figura 90 se representan los datos experimentales como puntos se calculó la parábola que mejor ajustaba a la serie de puntos, líneas en rojo, y se probaron también otras ecuaciones la ecuación logarítmica y la ecuación a una potencia de la velocidad de calentamiento, ajustan de forma similar. Se representa para el PUR-poliéster la ecuación logarítmica y para el PUR-poliéster la ecuación potencial como líneas finas en negro. Los resultados de los ajustes se recogen en la tabla 14. Como se observa no gran diferencia entre una y otra.

Tabla 14 comparación ajustes c y velocidad de calentamiento

Poliuretano	Potencial	logarítmica
PUR-poliéster	$582,87 \cdot \beta^{0,0164}$ $r^2 = 0,979$	$9,887 \cdot \ln(\beta) + 582,64$ $r^2 = 0,979$
PUR-poliéter	$561,13 \cdot \beta^{0,0236}$ $r^2 = 0,921$	$13,818 \cdot \ln(\beta) + 560,75$ $r^2 = 0,922$

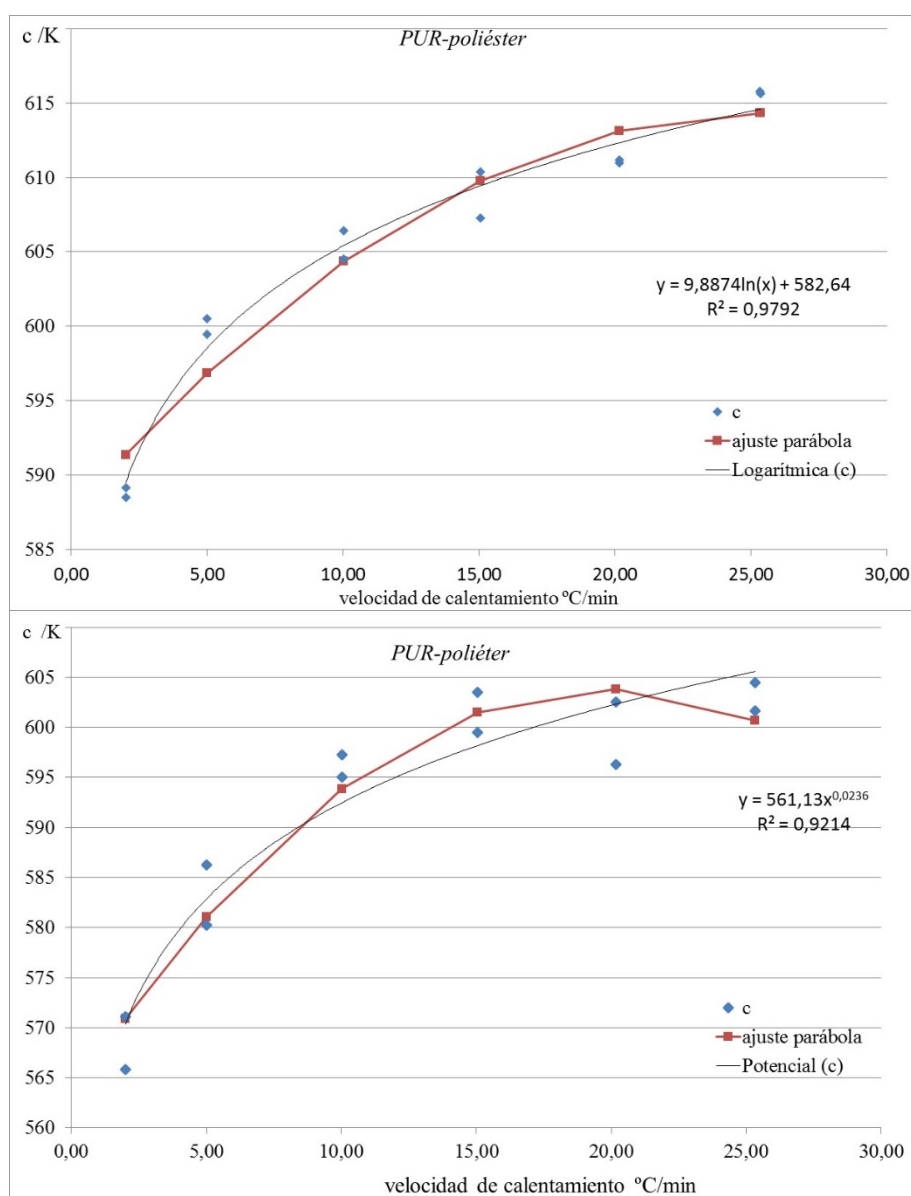


Figura 90 Comparación ajustes del parámetro “c” frente a la velocidad de calentamiento, PUR-poliéster (arriba) y PUR poliéter (abajo), a una ecuación de segundo grado(en rojo). Se representa también se el ajuste a una función logarítmica (PUR-poliéster) y a una ecuación potencial (PUR-poliéter) (líneas finas)

5.5.5 Ensayos en Argón

Los resultados de los ajustes de las ecuaciones logísticas para los ensayos en atmósfera de argón realizados en el equipo STA 1500 se recogen en las tablas 52 y 53, para el PUR-poliéster y PUR-poliéster respectivamente. Los datos se han analizado en el margen de temperaturas de 200 a 550 °C con la finalidad de concentrar el ajuste a aquellos puntos en que la pérdida de masa es mayor e intentar buscar una mayor regularidad.

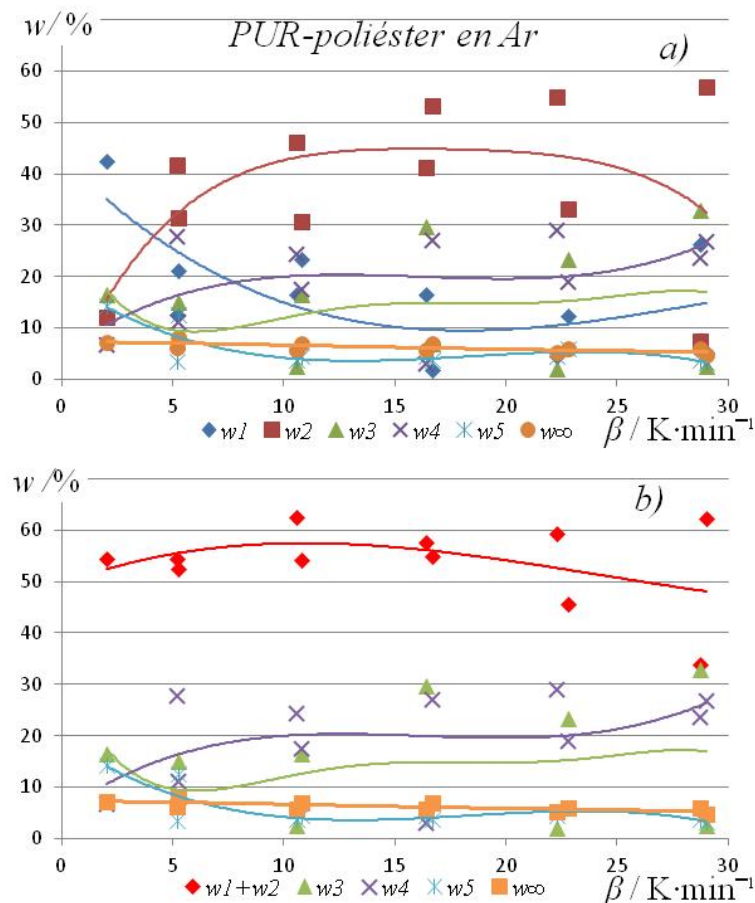


Figura 91 Variación del coeficiente a) w_i , y b) la agrupación $w_1 + w_2$ para el PUR-poliéster, en Ar, equipo STA1500

Para el caso del PUR-poliéster, la influencia de la velocidad de calentamiento no muestra ninguna tendencia en el coeficiente w , figura 91, ni aun sumando los coeficientes w_1 y w_2 , a diferencia de lo sucedido en los ensayos con corriente de aire. El término w_∞ disminuye su valor ligeramente con la velocidad de calentamiento de 8 % a 5 °C/min a 5 % a 25 °C/min. Por su parte, los coeficientes c mantienen una variación regular creciendo ligeramente al aumentar β , como era de esperar según lo expuesto en los ensayos con aire.

El coeficiente d presenta cierta oscilación de resultados (en torno a 10 K), siendo las desviaciones más importantes las registradas para d_5 donde se tienen variaciones de aproximadamente 20 K.

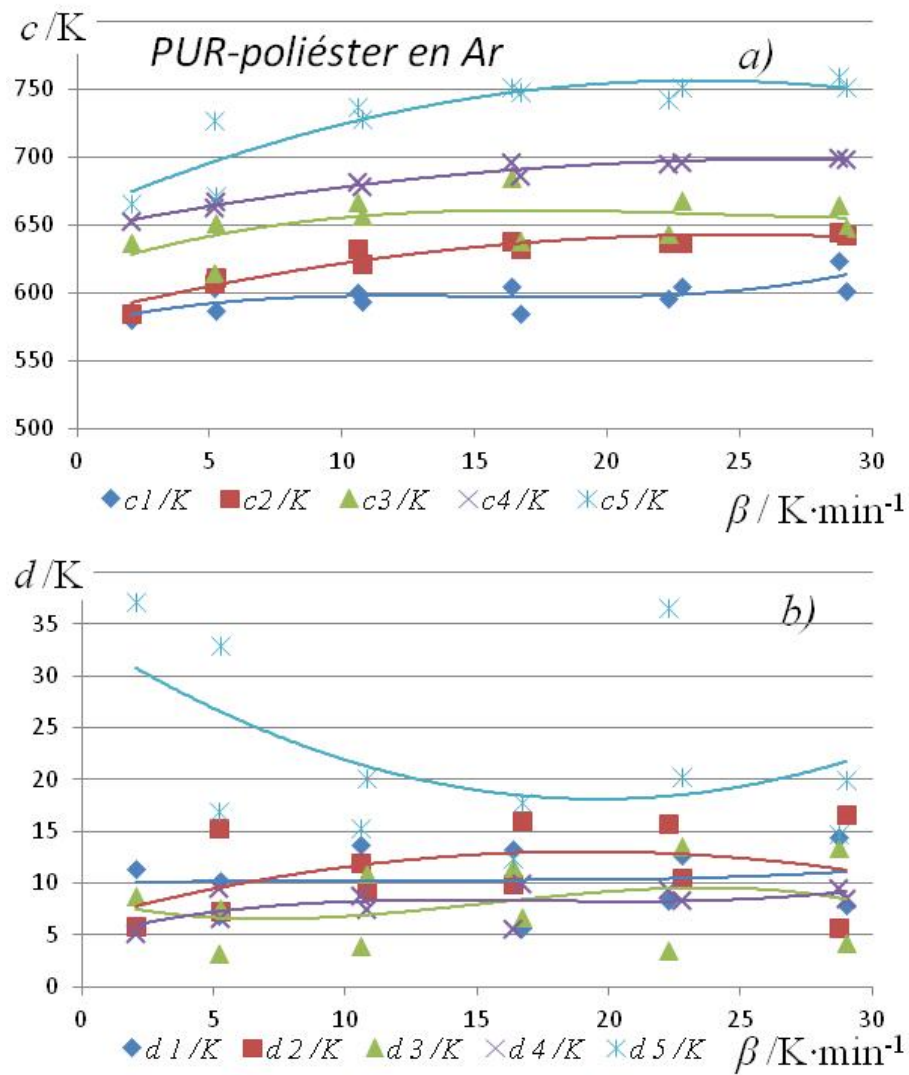


Figura 92 Variación de los coeficientes c y d para el poliuretano poliéster, en argón, equipo STA 1 500

En los ensayos con el PUR-poliéter, los coeficientes logísticos se han calculado para el tramo de 200 a 550 °C (Tabla 53). El coeficiente w no presenta una variación regular con β en ningún caso, siéndolas fluctuaciones de w_2 considerables. El término w_∞ , tiende a disminuir con β , igual que sucede en el PUR-poliéster, aunque para 25 °C/min se observa un ligero aumento en su valor. En cuanto al coeficiente c apenas presentan un ligero incremento al aumentar β , a diferencia de lo que ocurría en el PUR-poliéter que mostraba un aumento más considerable. Por lo que respecta al coeficiente d , las componentes d_4 y d_5 tienen una variación irregular, mientras que el resto oscilan alrededor de valores constantes.

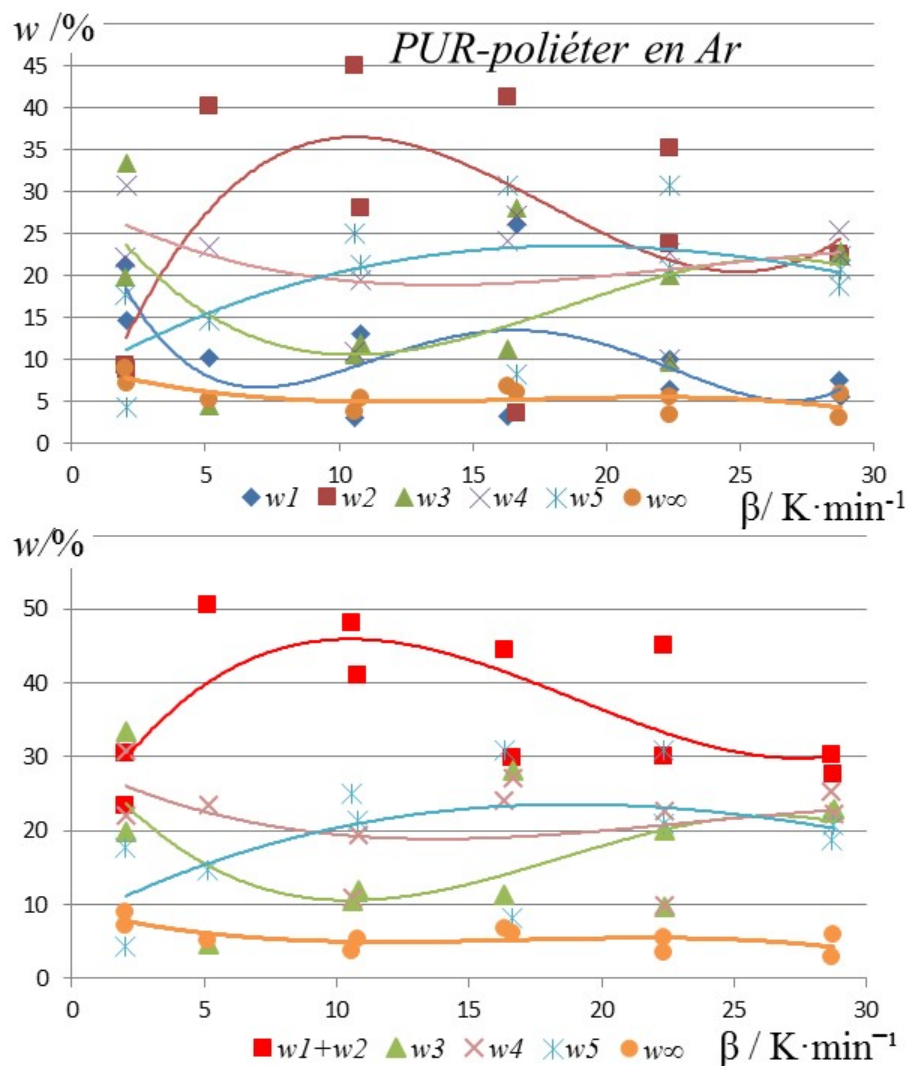


Figura 93 Variación del coeficiente a) w_i , y b) la agrupación $w_1 + w_2$ para el PUR-poliéter, en Ar, equipo STA 1500

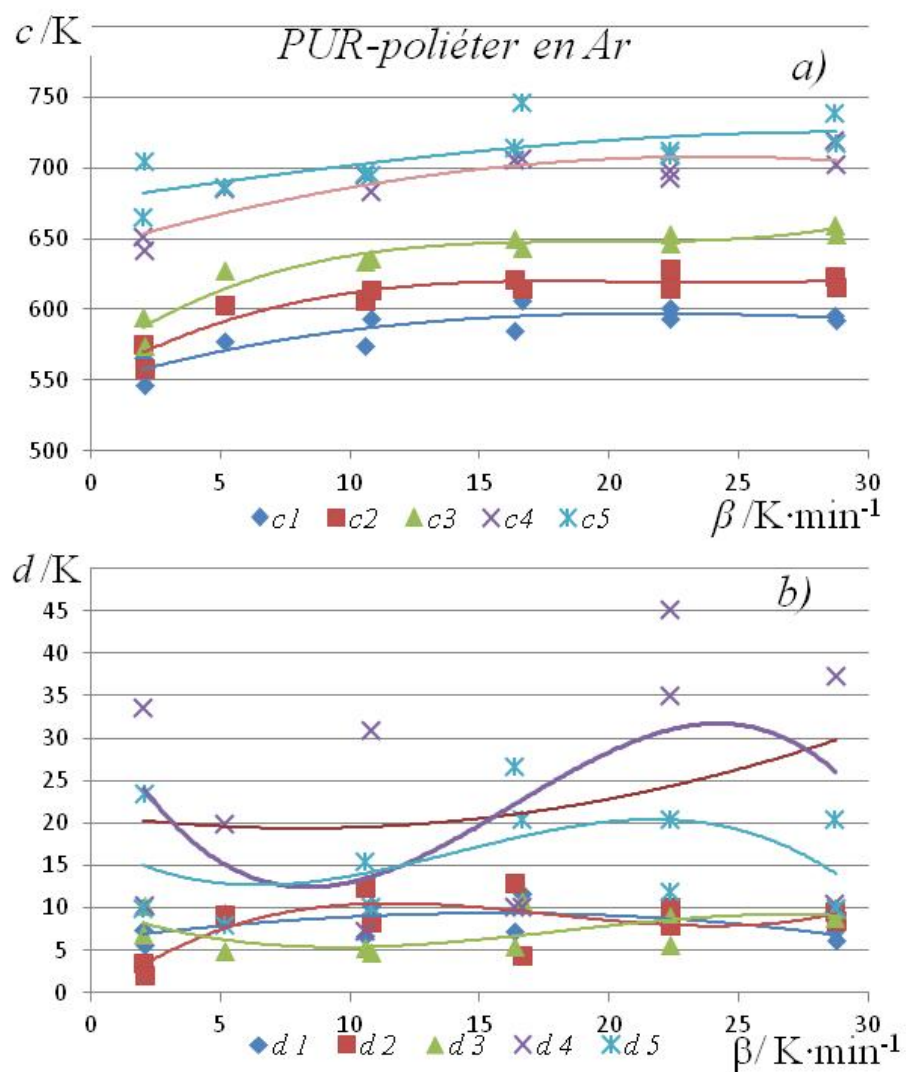


Figura 94 Variación de los coeficientes c y d para el poliuretano poliéter, en argón, equipo STA 1500

5.5.6 Posible relación entre las curvas logísticas y parámetros cinéticos

Para comprobar si las etapas que describen el estudio logístico pudiesen tener relación con los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius habituales, se realizaron ajustes a cuatro modelos cinéticos sustituyendo los datos TG experimentales por las funciones las generadas a partir de las ecuaciones logísticas obtenidas en el capítulo anterior. Las tablas 60 a 63 recogen estos resultados. En ellas los órdenes de reacción (n) obtenidos en general son próximos a 1,8. Cuando aparecen resultados de orden de reacción próximos a cero suelen corresponder a tránsitos donde no se completa el pico correspondiente a los gráficos DTG, como se aprecia en la figura 95, o, por decirlo de otra manera, no se desarrolla plenamente la forma en S de la función logística.

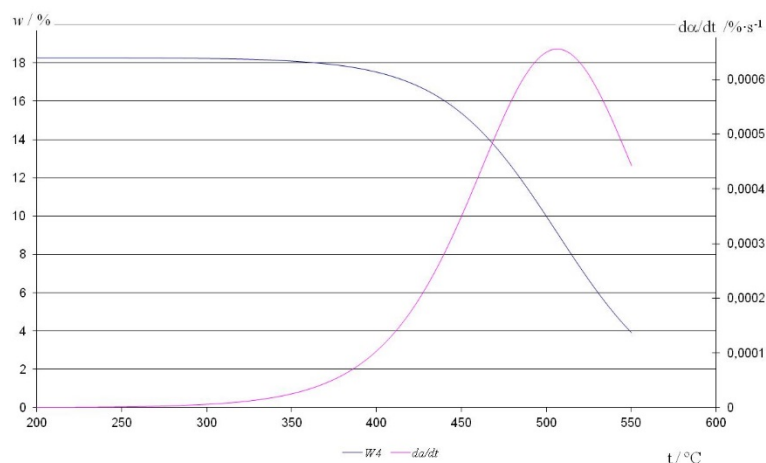


Figura 95 Componente logística L4 y derivada del avance de reacción respecto al tiempo, para el PUR-poliéster a 5 °C/min en aire equipo STA 1500

Los valores del orden de reacción entre 1 y 2 podrían tener relación con la ecuación que propuso Verhulst para un ecosistema con crecimiento limitado en el cual la velocidad de crecimiento específico depende linealmente de los individuos presentes [ŠIMON, P., 2011]. Esta ecuación es similar a las utilizadas en el modelo logístico, por lo que en este trabajo se puede considerar que la velocidad *específica* de pérdida de masa es proporcional a la masa presente (*Ec. 96*). Hay que tener en cuenta que, en un instante dado del experimento, no toda la masa en el crisol es poliuretano, pues también estarían en él aquellos productos de reacción no volátiles, siendo éste un problema inherente a la termogravimetría.

Es evidente que esta expresión es diferente de la ecuación de orden de reacción pues a y b (*Ec. 93*) son constantes y, en la ecuación de Arrhenius, la velocidad específica k varía con la temperatura (*Ec. 4*). Pero la dependencia de la masa tendría órdenes entre 1 y 2 dependiendo del peso relativo de

a y b. Una ecuación de velocidad escrita de esta forma recuerda a las ecuaciones cinéticas de los equilibrios químicos en los que el término negativo representa la reacción inversa en que los productos vuelven a formar reactivos. Sin embargo, en las condiciones experimentales del presente estudio se trabaja en corriente de gas para retirar los gases que se hayan podido formar durante el proceso de degradación del polímero y, de esta manera, evitar estos equilibrios. Hay que decir que L'vov [L'VOV, B.V., 2011] comenta como presiones de 10^{-5} bar influyen en los estudios de volatilización de óxidos metálicos.

En la tabla 60, se recogen los cálculos del PUR-poliéster realizados con el equipo STA 1500 en aire, en el intervalo de temperaturas en el que se produce la mayor pérdida de masa, de 200 a 550 °C. Los órdenes de reacción dan nuevamente próximos a 1,8, pero en la ecuación de Sestak-Berggren se repiten los valores $n=1,3$, $m=1,0$, $p=0,32$ y $E_a=0$. Sólo algunos casos aparecen valores de energías de activación negativas y valores dispares para los exponentes. Cuando se analizaron los datos desde la temperatura ambiente, los resultados con exponente $n = 1,3$ aparecían con una frecuencia menor y a veces se daban junto a energías de activación negativas por lo que inicialmente y en el trabajo enviado al congreso de “Materiais” en Oporto [BARBADILLO, F. 2008] se había descartado esta expresión. Pero hora al repetirse estos valores cuando menos debe citarse esta, aunque algunos autores [ŠIMON, P., 2011], opinan que esta es una ecuación que ajusta bien, sin un significado cinético, como se ha mencionado en la página 40.

5.6 Ensayos isoterms

Se han realizado ensayos isoterms para la etapa inicial de la degradación en el margen de temperatura de 255 a 290 °C. Los datos obtenidos no parecen corresponder a un único proceso, por lo que se han intentado ajustar a un modelo de reacciones consecutivas, una, dos o tres reacciones, de orden uno. Se ha comprobado también la posibilidad de una reacción de orden cero seguida de una de orden uno.

En el caso del poliéster uretano las constantes cinéticas y los factores de conversión obtenidos en estos ajustes se recogen en la tabla 15, las sumas de las desviaciones al cuadrado y la desviación media, $\sqrt{(\sum \varepsilon_a^2/n)}$, se recogen en la tabla 16, en ella se observa que en el margen de 260 a 280 °C se puede considerar el proceso mediante tres reacciones consecutivas ya que cuando se añade una tercera etapa se reduce de forma notable la suma de desviaciones, sólo en el caso de 280 °C con esta tercera etapa apenas existe disminución. Conviene indicar que los datos termogravimétricos del ensayo a 292 °C se han extraído del ensayo *stepwise* y también que el número de puntos es que se dispone es menor.

Tabla 15 Ensayos isotermos del poliéster uretano. Resultados de los ajustes a dos y tres reacciones consecutivas de orden 1; k en s⁻¹ y z, factor de conversión, en tanto por uno.

T ^a /°C		dos		tres			Observaciones
260	k	1,31·10 ⁻⁴	1,31·10 ⁻⁴	3,35·10 ⁻⁴	1,01·10 ⁻⁴	4,35·10 ⁻⁴	
	z	0,909	0,785	0,939	1,000	0,760	
270	k	1,56·10 ⁻⁴	1,74·10 ⁻⁴	6,75·10 ⁻⁴	1,29·10 ⁻⁴	3,57·10 ⁻⁴	
	z	0,941	0,748	0,958	1,000	0,731	
280	k	6,61·10 ⁻⁴	1,45·10 ⁻⁴	1,44·10 ⁻⁴	1,03·10 ⁻³	1,02·10 ⁻³	
	z	0,970	0,667	0,803	1,000	0,805	
292	k	3,94·10 ⁻³	4,23·10 ⁻⁴	6,27·10 ⁻⁴	1,48·10 ⁻³	5,48·10 ⁻⁵	stepwise
	z	0,965	0,600	0,767	0,851	0,567	

Tabla 16, Suma de las desviaciones al cuadrado ($\sum \varepsilon_a^2$) para dos o tres reacciones consecutivas de orden 1, poliéster uretano

T ^a /°C	dos	tres	Nº puntos	$\sqrt{(\sum \varepsilon_a^2/n)}$
260	22,31	3,74	3796	0,031
270	58,70	4,94	3258	0,039
280	64,87	53,75	3797	0,119
292	4,13	0,83	1020	0,028

Los resultados obtenidos sólo permiten determinar la energía de activación para la segunda constante, obteniéndose un valor para k₂ de Ea=210 kJ/mol en el margen de 260 a 292 °C ó 280 kJ/mol de 270 a 292 °C si se desprecia el dato de 260°C, con el objeto de elevar el coeficiente de

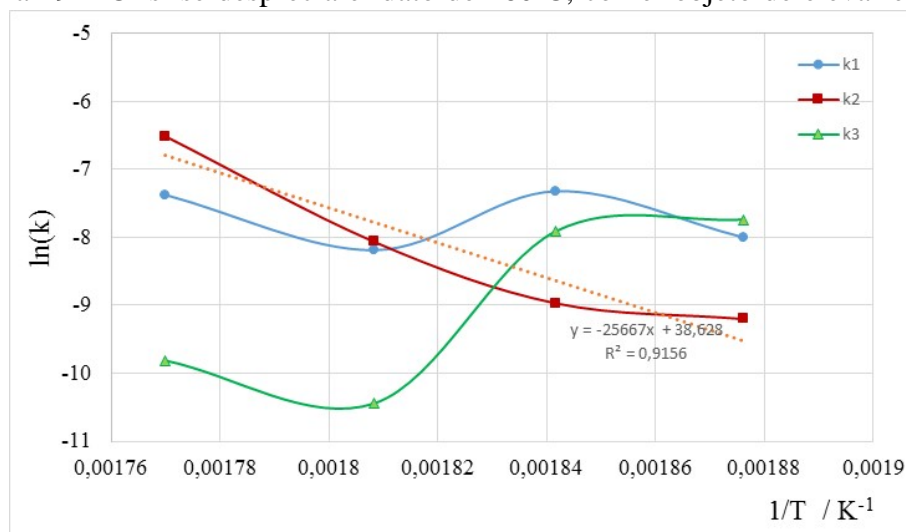


Figura 96 poliéster uretano determinación de las energías de activación en los procesos isotermos

correlación de la recta, figura 96. Para las otras constantes los ajustes a la ecuación de Arrhenius no permiten determinar una energía de activación por no presentar una buena linealidad.

Los resultados obtenidos para las constantes cinéticas y los factores de conversión del poliéter uretano se encuentran en la tabla 17, mientras que las sumas de las desviaciones se recogen en la tabla 18. La suma de las desviaciones de los ajustes de los datos isotermos a dos y tres etapas consecutivas de orden uno son mayores que en el caso del poliéster uretano. E igual que en caso del poliéster uretano ajustar a tres etapas consecutivas produce que suma de las desviaciones sea menor que si sólo se escogen dos etapas.

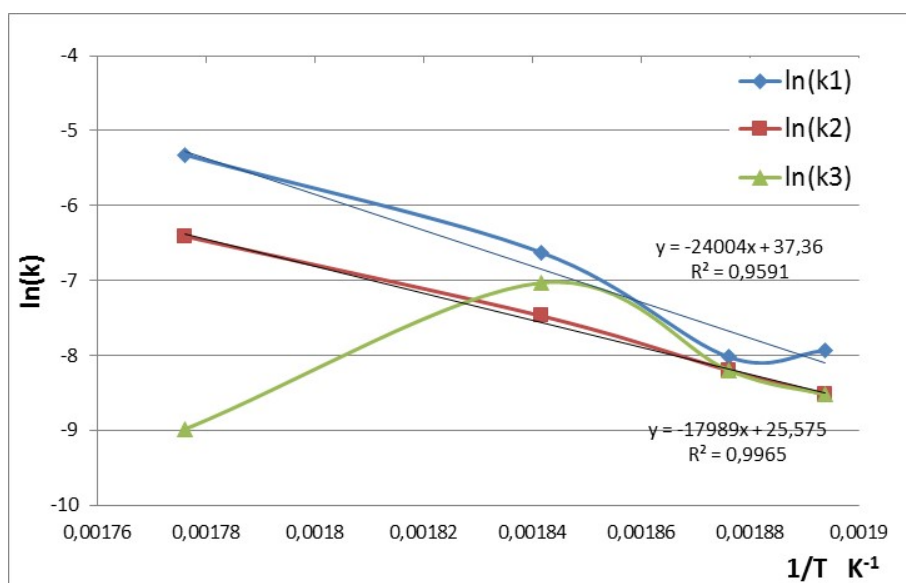


Figura 97 Poliéter uretano determinación de las energías de activación en los procesos isotermos

A pesar de las desviaciones mayores, respecto al poliéster uretano, las gráficas del logaritmo neperiano de las constantes de velocidad frente a la inversa de la temperatura absoluta, figura 97, tienen mejores índices de correlación en el poliéter uretano, lo que permite determinar la energía de activación para la primera y segunda etapa. A partir de las pendientes se obtiene una energía de activación de 200 kJ/mol para la primera etapa y de 150 kJ/mol para la segunda, esta segunda etapa presenta el mejor índice de correlación.

Los ajustes que se realizaron a dos reacciones consecutivas la primera de orden cero seguida de una de orden uno para el poliéter uretano no presentan desviaciones menores que las citadas anteriormente, por lo que ya no se indican las constantes obtenidas.

Tabla 17 Resultados de los ajustes de los procesos isoterms del poliéter uretano a dos y tres reacciones consecutivas de orden 1; k en s⁻¹ y z en tanto por uno.

T ^a /°C		dos		tres		
255	k	1,496·10 ⁻⁴	1,486·10 ⁻⁴	3,589·10 ⁻⁴	1,994·10 ⁻⁴	1,994·10 ⁻⁴
	z	0,9483	0,7781	0,9447	1,0000	0,7890
260	k	1,775·10 ⁻⁴	1,778·10 ⁻⁴	3,290·10 ⁻⁴	2,750·10 ⁻⁴	2,750·10 ⁻⁴
	z	1,0000	0,6459	0,9692	1,0000	0,7013
280	k	5,803·10 ⁻⁴	5,803·10 ⁻⁴	1,330·10 ⁻³	5,700·10 ⁻⁴	8,850·10 ⁻⁴
	z	1,0000	0,7040	0,9653	1,0000	0,7289
290	k	1,293·10 ⁻³	1,427·10 ⁻⁵	4,882·10 ⁻³	1,645·10 ⁻³	1,256·10 ⁻⁴
	z	0,7338	0,4631	0,9622	0,7868	0,8773

Tabla 18 Suma de las desviaciones al cuadrado de los ajustes a dos y tres reacciones consecutivas de orden 1, para los procesos isoterms.

T ^a /°C	dos	tres	Nº puntos	$\sqrt{(\sum \varepsilon_a^2/n)}$
255	297,4	126,2	3798	0,182
260	2323,2	1524,8	3694	0,642
270	323,0	113,9	3796	0,173
290	104,1	31,4	3796	0,091

6 Conclusiones

- Cuando los dos poliuretanos se someten a la misma velocidad de calentamiento el PUR-poliéster comienza su degradación a una temperatura ligeramente inferior con una velocidad de pérdida de masa mayor.
- La masa del residuo a 550 °C es mayor en las muestras de poliuretano calentadas en atmósfera inerte que en aire.
- No se ha observado ninguna influencia debido a la demora desde el corte de la probeta al momento de inicio del ensayo en el margen de 0 a 72 h.
- La pequeña diferencia observada entre los crisoles de platino y aluminio en las etapas finales de la degradación no se consideran relevantes ya que la diferencia es muy pequeña y corresponde a etapas muy avanzadas de la degradación donde el polímero ha perdido la mayor parte de su masa.
- La degradación de los poliuretanos utilizados presenta diferencias dependiendo de la velocidad de calentamiento, pues las curvas termogravimétricas no se desplazan de forma paralela al aumentar la velocidad de calentamiento, sino que la trayectoria de las curvas de los ensayos a mayores β (20 y 25 °C/min) se cruza con la de los ensayos a β más bajas (2 y 5 °C).
- La degradación del PUR-poliéster transcurre aparentemente a un mayor número de etapas que el PUR-poliéster según los análisis realizados de las correspondientes curvas DTG.
- La degradación del PUR-poliéster en el intervalo de 270 a 450 °C parece ocurrir a través de dos etapas que son visibles en la curvas DTG a bajas velocidades de calentamiento, pero que quedan solapadas cuando β es mayor de 15 °C/min.
- La comparación de los ensayos cuasi-isotermos de ambos poliuretanos muestra que la temperatura de inicio de la degradación es prácticamente la misma (≈ 290 °C) y que se presentan el mismo número de etapas: cinco.
 - La segunda, tercera, cuarta y quinta etapas de degradación aparecen a unas temperaturas ligeramente superior en el PUR-poliéster.
 - En la segunda etapa de degradación. la pérdida de masa para el PUR-poliéster es mucho mayor que en el PUR-poliéster, mientras que en la tercera etapa se produce la situación opuesta, es decir, la pérdida de masa en el PUR poliéster es mucho más acusada. En las otras etapas no se han observado diferencias tan marcadas entre los dos poliuretanos
- No se ha observado ninguna influencia del tamaño de la muestra en el rango de estudio (3 a 14 mg) en las curvas termogravimétricas de ambos polímeros.

-
- La reproducibilidad del equipo *TA2950* es mayor que la del Rheometric STA1500, pero se deben tener en cuenta dos consideraciones:
 - Es probable que la sensibilidad del STA 1500 sea mayor ya que la posición del termopar es bajo el crisol y está en contacto con él. En el caso del *TA2950* el termopar está en vertical próximo a crisol.
 - El programa de tratamiento de datos es distinto en ambos equipos, cuando se produce una señal discordante afecta a los dos o cuatro datos posteriores en el STA1500 pero a un mayor número de puntos en el *TA2950*.
 - Se observa que el equipo *TA2950* reproduce mejor las velocidades de calentamiento programadas que el STA1500. En este último equipo se ha observado una desviación más elevada en las velocidades altas.
 - Dentro de los modelos cinéticos establecidos por distintos autores que se han examinado en el presente trabajo, no hay ninguno que claramente pueda ser aplicado para reproducir los datos experimentales en detrimento de los otros. Se pueden conseguir diversos grados de ajuste similares utilizando distintas ecuaciones.
 - El uso del avance de reacción, es inexacto cuando no se conoce, o no se puede determinar exactamente la masa final de la etapa, w_{∞} , ya que los parámetros cinéticos que se hallan son distintos si se usan masas finales diferentes. La determinación de esta masa final puede ser difícil en reacciones consecutivas o paralelas (complejas).
 - El suavizado de las curvas TG mediante funciones logísticas no supone una mejora significativa en el cálculo de la energía de activación por métodos isoconversionales.
 - El método de Runge-Kutta para tres reacciones consecutivas utilizando el modelo orden de reacción consigue una buena superposición de las curvas TG y de la curva integral, tanto para argón como para aire. Pero no se tiene la seguridad de que el conjunto de parámetros cinéticos calculado sea el que realmente describe el proceso, ya que con otro conjunto de coeficientes cinéticos se puede conseguir el mismo grado de aproximación.
 - La utilización de ecuaciones logísticas para reproducir las curvas TG es un método de suavizado que permite una gran aproximación entre la curva de ajuste y los datos experimentales. Sin embargo, se pueden conseguir ajustes similares con coeficientes logísticos distintos.
 - Por otra parte, en muchos casos, los coeficientes logísticos que dan un buen ajuste a la curva TG no son los que dan el mejor ajuste a la curva derivada (DTG) y, viceversa, un buen ajuste en la curva derivada no es idóneo para la curva termogravimétrica (TG).

Aún con un buen ajuste de la TG, en general, la curva de ajuste logístico de la DTG presenta unos máximos menores que la curva DTG experimental a pesar de que las temperaturas a las que están situados estos máximos se reproducen bien.

- No se ha encontrado ninguna relación que permita predecir cómo será la curva TG de degradación de estos poliuretanos a partir de las ecuaciones logísticas y las condiciones experimentales, es decir no se puede calcular o escoger, a priori, los coeficientes w , c y d que optimizarán adecuadamente un ensayo de un poliuretano calentado a una velocidad determinada.
- El ajuste con las funciones logísticas a la curva TG obtiene coeficientes ligeramente distintos si, al ajustar las desviaciones en las curvas TG, se minimiza el error absoluto o el error relativo, aunque a veces se han podido encontrar valores similares. En el caso de la DTG, no es aplicable utilizar errores relativos ya que este se hace infinito si la derivada es cero ($E_r = 1 - \text{Valor_calculado} / \text{Valor_experimental}$).
- La superposición de las gráficas de las reacciones isotermas y el análisis de los datos cinéticos tanto a 260°, en que aparecen órdenes de reacción distintos en pequeños intervalos del avance de reacción, como en el intervalo de temperaturas utilizado que permite ajustarlo a reacciones consecutivas, muestra que la descomposición de estos poliuretanos, no es un proceso sencillo ni aún a bajas temperaturas.
- Se duda de sea aplicable la ecuación de Arrhenius a reacciones consecutivas. Se ha comprobado que una reacción de pérdida de masa consecutiva se puede ajustar a varios órdenes de reacción.
- Los métodos isoconversionales, que se basan en la relación propuesta por Arrhenius para la variación de la constante de velocidad con la temperatura, permiten calcular la energía de activación y su variación con el avance de reacción sin entrar a considerar cuál es modelo escogido para la función $f(\alpha)$, son “model free”. Al aplicar estos métodos a las etapas iniciales de la degradación de los dos poliuretanos se obtiene resultados concordantes entre los tres métodos utilizados en este trabajo. Pero no se tiene la certeza de que las energías de activación obtenidas correspondan a un único proceso o sea una energía de activación media de varios procesos simultáneos.
- Cuando se ha aplicado el método isoconversional de Friedman a la degradación de los poliuretanos en ensayos dinámicos, se observa que, si la energía de activación varía con el avance de reacción (α), el término $\ln[A \cdot f(\alpha)]$ también varía de una forma similar. Esto lleva a pensar en una reacción compleja incluso para valores pequeños del avance de reacción, o que

la ecuación de Arrhenius no es apropiada para el estudio de la degradación de polímeros según proponen diversos autores.

7 Propuestas para futuras investigaciones

- Se podría buscar un ajuste simultáneo de las dos curvas. Se han hecho pruebas dividiendo la raíz cuadrada de la suma de los errores en las masas dividida por el número de datos y dividido entre 100 y la raíz cuadrada de la suma de los errores en la derivada dividido por el número de datos y dividido por el máximo de curva DTG experimental Ec. 99.
 - En las pruebas realizadas este ajuste da mayor peso a la curva derivada que a la de la masa.
 - Realmente para el cálculo no es necesario dividir por n pues aparece en los dos sumandos, pero así es similar la expresión de la desviación estándar.
- Utilización de otros modelos logísticos que ajusten adecuadamente tanto la curva termogravimétrica como su derivada.
- Una profundización de la posible relación entre los parámetros cinéticos y logísticos que aún no está clara.
- Utilización de distintas técnicas para la determinación de los productos de degradación de los poliuretanos (cromatografía, y/o infrarrojo) que arrojen más claridad sobre su mecanismo intentando medir alguna propiedad un compuesto (reactivo o producto) que permita determinar la cinética de una etapa de las reacciones que parecen tener lugar simultáneamente.
- Una monitorización eficaz en función de tiempo y temperatura del ensayo intentado identificación de secuencial
- Separación clara de los distintos compuestos formados debido a la complejidad del proceso.



8 Bibliografía:

1. ABRAHAM, G.A. and MARCOS, A. Materiales Poliuretánicos: Características Generales y Situación De Su Investigación y Desarrollo En España. Revista de Plásticos Modernos, 2000, vol. 79, no. 528. pp. 688-701.
2. ABRAMOWITZ, M. and STEGUN, I.A. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. National Bureau of Standards Applied Mathematics Series 55. Tenth Printing, 1972.
3. AENOR. Plásticos. Símbolos y Abreviaturas. Parte 1: Polímeros de Base y sus Características Especiales. (ISO 1043-1:2011). Madrid: AENOR, 2012.
4. AENOR. Plásticos. Materias Primas de Poliuretano. Determinación del Contenido en Isocianato. (ISO 14896:2009). Madrid: AENOR, 2009.
5. AGIC, A. and BAJISIC, E.G. Strategy for Kinetic Parameter Estimation - Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers. Journal of Applied Polymer Science, 2007, vol. 103, no. 2. pp. 764-772
6. Alliance for the polyurethanes Industry. The use of Polyurethanes in Medical Device Applications Technical Bulletin August 2001. [polyurethanes medical applications]. I. AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL ed., Arlington, AA 22209: Available from: <http://polyurethane.americanchemistry.com/Resources-and-Document-Library/3688.pdf>.
7. ARNOLD, M., VERESS, G.E., PAULIK, J. and PAULIK, F. The Applicability of the Arrhenius Model in Thermal Analysis. Analytica Chimica Acta, 3/1, 1981, vol. 124, no. 2. pp. 341-350 ISSN 0003-2670.
8. ARTIAGA, R., NAYA, S., CAO, R., and FUENTES, A.: polysolver.com; Software para Análisis de Degradación de Polímeros. , 2009 Available from: <http://descubrelosmateriales.blogspot.com.es/2009/02/polysolvercom-software-para-analisis-de.html>.
9. BAKER, R.R. Kinetic Parameters from the Non-Isothermal Decomposition of a Multi-Component Solid. Thermochemica Acta, 4, 1978, vol. 23, no. 2. pp. 201-212 ISSN 0040-6031.
10. BAMFORD, C.H. and TIPPER, C.F. Comprehensive Chemical Kinetics: Comprehensive Chemical Kinetics, 1980 ISBN 0-444-41807-5.

-
11. BARBADILLO, F., et al. Study of the Degradation of a Polyesther-Polyurethane by TGA and the Logistic Mixture Model. , 2008.
 12. BARBADILLO, F., et al. Evaluating the Logistic Mixture Model on Real and Simulated TG Curves. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, vol. 87, no. 1. pp. 223-227.
 13. BARTON, J.M. Monitoring the Crosslinking of Epoxide Resins by Thermoanalytical Techniques. *Journal of Macromolecular Science.Chemistry*, 1974, vol. 8, no. 1. pp. 25 ISSN 0022-233X.
 14. BŁAŻEJOWSKI, J. Remarks on the Description of Reaction Kinetics under Non-Isothermal Conditions. *Thermochimica Acta*, 6/1, 1984, vol. 76, no. 3. pp. 359-372 ISSN 0040-6031.
 15. BROWN, M. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. Chapman and Hall ed., London; New York: Chapman and Hall, 1988 ISBN 0-412-30230-6.
 16. BROWN, M.E., et al. Computational Aspects of Kinetic Analysis: Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results. *Thermochimica Acta*, 7/31, 2000, vol. 355, no. 1–2. pp. 125-143 ISSN 0040-6031.
 17. CABALLERO, J.A., CONESA, J.A., MARTÍN-GULLÓN, I. and FONT, R. Kinetic Study of the Pyrolysis of Neoprene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, vol. 74, no. 1-2. pp. 231-237.
 18. CARNAHAN, B., LUTHER, H.A. and WILKES, J.O. *Cálculo Numérico Métodos, Aplicaciones*. Madrid: Rueda, 1979 ISBN 0-412-30230-6.
 19. CHATTOPADHYAY, D.K. and WEBSTER, D.C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2009, vol. 34, no. 10. pp. 1068-1133.ISSN 00796700.
 20. CONESA, J. *Curso Básico De Análisis Térmico*. Alicante2000, 2000.
 21. CONESA, J.A., MARCILLA, A., CABALLERO, J.A. and FONT, R. Comments on the Validity and Utility of the Different Methods for Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 58-59. pp. 617-633.ISSN 01652370.
 22. CONESA, J.A., MARCILLA, A., FONT, R. and CABALLERO, J.A. Thermogravimetric Studies on the Thermal Decomposition of Polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1996, vol. 36, no. 1. pp. 1-15.

-
23. DICKINSON, C.F. and HEAL, G.R. Solid-Liquid Diffusion Controlled Rate Equations. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340-341. pp. 89-103.
24. DOYLE, C.D. Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data. *Journal of Applied Polymer Science*, 1962, vol. 6, no. 24. pp. 639-642 ISSN 1097-4628.
25. DOYLE, C.D. Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *Journal of Applied Polymer Science*, 1961, vol. 5, no. 15. pp. 285-292 ISSN 1097-4628.
26. ESPERANZA, M.M., FONT, R. and GARCÍA, A.N. Toxic Byproducts from the Combustion of Varnish Wastes Based on Polyurethane in a Laboratory Furnace. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, vol. 77, no. 1-3. pp. 107-121.
27. ESPERANZA, M.M., GARCÍA, A.N., FONT, R. and CONESA, J.A. Pyrolysis of Varnish Wastes Based on a Polyurethane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 52, no. 2. pp. 151-166.
28. FLYNN, J.H. and WALL, L.A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1966, vol. 4, no. 5. pp. 323-328 ISSN 1542-6254.
29. FONT, R., et al. Pyrolysis Study of Polyurethane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 58-59. pp. 63-77.
30. FONT, R., et al. Kinetic Models for the Thermal Degradation of Heterogeneous Materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995, vol. 32, no. C. pp. 29-39.
31. FONT, R., MARTÍN-GULLÓN, I., ESPERANZA, M. and FULLANA, A. Kinetic Law for Solids Decomposition. Application to Thermal Degradation of Heterogeneous Materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 58-59. pp. 703-731.
32. FORMOSINHO, S.J. and ARNAUT, L.G. *Cinética Química: Estrutura Molecular e Reactividade Química*. Imprensa da Universidade de Coimbra ed., Imprensa da Universidade de Coimbra, 2003 ISBN 972-8704-11-9.
33. FREEMAN, E.S. and CARROLL, B. Interpretation of the Kinetics of Thermogravimetric Analysis. *The Journal of Physical Chemistry*, 1969, vol. 73, no. 3. pp. 751-752.

-
34. FREEMAN, E.S. and CARROLL, B. The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate. *Journal of Physical Chemistry*, 1958, vol. 62, no. 4. pp. 394-397.
35. FRIEDMAN, H. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry-Application to a Phenolic Resin. *Journal of Polymer Science*, 1964, vol. No. 6, no. Pt. C. pp. 183 ISSN 0022-3832..
36. FRIEDMAN, H.L. Kinetics and Gaseous Products of Thermal Decomposition of Polymers. *J.Macromol.Sci., Part A*, 1967, vol. 1, no. 1. pp. 57-79.
37. FRIEDMAN, H.L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry-Application to a Phenolic Resin. *Journal of Polymer Science*, 1964, vol. No. 6. pp. 183-95 ISSN 0022-3832.
38. GAJEWSKI, V. Chemical Degradation of Polyurethane. *Rubber World*, 1990, vol. 202, no. 6. pp. 15-18.ISSN 00359572.
39. GALWEY, A.K. and BROWN, M.E. Application of the Arrhenius Equation to Solid State Kinetics: Can this be Justified?. *Thermochimica Acta*, 2002, vol. 386, no. 1. pp. 91-98.ISSN 00406031.
40. GARN, P.D. and HULBER, S.F. Kinetic Investigations by Techniques of Thermal Analysis. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 01/01; 2013/07, 1972, vol. 3, no. 1. pp. 65-111 ISSN 0007-8980.
41. GAUTSCHI, W. and CAHILL, W.F. Exponential Integral and Related Functions. *Handbook of Mathematical Functions*, 1964, vol. 55.
42. HATAKEYAMA, T. and QUINN, F. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. John Wiley & sons, cop, 1994 ISBN 0-471-95103-X.
43. JAVNI, I. Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, vol. 77, no. 8. pp. 1723 ISSN 0021-8995.
44. JEREZ, A. A Modification to the Freeman and Carroll Method for the Analysis of the Kinetics of Non-Isothermal Processes. *Journal of Thermal Analysis*, 1983, vol. 26, no. 2. pp. 315-318.

-
45. KISSINGER, H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. Analytical Chemistry, 1957, vol. 29 (11). pp. 1702-1706.
46. KOGA, N., TANAKA, H. and ŠESTÁK, J. On the Fractional Conversion α in the Kinetic Description of Solid-State Reactions. Journal of Thermal Analysis, 1992, vol. 38, no. 11. pp. 2553-2557.
47. LAGE, L.G. and KAWANO, Y. Thermal Degradation of Biomedical Polyurethanes - a Kinetic Study using High-Resolution Thermogravimetry. Journal of Applied Polymer Science, 2001, vol. 79, no. 5. pp. 910-919.
48. LAIDLER, K.J. Cinética De Reacciones. 2. ed. ed. Madrid: Pearson Alhambra, 1971.
49. LEDDER, G. Ecuaciones Diferenciales, Un Enfoque Modelado. Mc Graw Hill, 2006 ISBN 970-10-5626-4.
50. LEVINE, I.N. Fisicoquímica. 4^a ed. McGraw-Hill, 1996.
51. L'VOV, B.V. Theory of Solid-State Decomposition Reactions: A Historical Essay. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, 2011, vol. 66, no. 7. pp. 557-564. ISSN 05848547.
52. L'VOV, B.V. and GALWEY, A.K. Interpretation of the Kinetic Compensation Effect in Heterogeneous Reactions: Thermochemical Approach. International Reviews in Physical Chemistry, 2013, vol. 32, no. 4. pp. 515-557. ISSN 0144235X.
53. MACCALLUM, J.R., TANNER, J., FREEMAN, E.S. and CARROLL, B. Interpretation of the Kinetics of Thermogravimetric Analysis [3] (Multiple Letters). Journal of Physical Chemistry, 1969, vol. 73, no. 3. pp. 751-752.
54. MÁLEK, J. The Kinetic Analysis of Non-Isothermal Data. Thermochimica Acta, 7/8, 1992, vol. 200, no. 0. pp. 257-269 ISSN 0040-6031.
55. MENCZEL, J.D. and PRIME, R.B. Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications. 2009 ISBN 0-471-76917-7.
56. MONTEAVARO, L.L., RIEGEL, I.C., PETZHOLD, C.L. and SAMIOS, D. Thermal Stability of Soy-Based Polyurethanes. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2005, vol. 15, no. 2. pp. 151-155.

-
57. MONTSERRAT, S., et al. Addition of a Reactive Diluent to a Catalyzed Epoxy-Anhydride System. I. Influence on the Cure Kinetics. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 61, no. 10. pp. 1663-1674.
58. NASSAR, M.M. and ELMASRY, A. A Study of Generalized Logistic Distributions. *Journal of the Egyptian Mathematical Society*, 7, 2012, vol. 20, no. 2. pp. 126-133 ISSN 1110-256X.
59. NAYA FERNÁNDEZ, S. Nuevas Aplicaciones De La Estimación Paramétrica y no Paramétrica De Curvas Al Análisis Térmico. DIRECTORES: ARTIAGA, R. and CAO, R. eds., Universidade de A Coruña, 2003.
60. OERTEL, G. *Polyurethane Handbook*. 2^a ed. Munich: Hanser Publishers, 1994 ISBN 1-56990-157-0.
61. OZAWA, T. Thermal Analysis — Review and Prospect. *Thermochimica Acta*, 7/31, 2000, vol. 355, no. 1–2. pp. 35-42 ISSN 0040-6031.
62. OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, vol. 38, no. 11. pp. 1881-1886.
63. PANNETIER, G. and SOUCHAY, P. *Chemical Kinetics*. Elsevier, 1967.
64. PÉREZ-MAQUEDA, L.A. and CRIADO, J.M. Accuracy of Senum and Yang's Approximations to the Arrhenius Integral. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, vol. 60, no. 3. pp. 909-915.
65. PETROVIC, Z.S., ZAVARGO, Z., FLYNN, J.H. and MACKNIGHT, W.J. Thermal Degradation of Segmented Polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, vol. 51, no. 6. pp. 1087-1095.
66. PNUMA. *Manual Del Protocolo De Montreal Relativo a Las Sustancias Que Agotan La Capa De Ozono*. Secretaría del Ozono, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente(PNUMA) ed., 7^a ed. Kenya: UNON, 2006 ISBN 978-92-807-2770-8.
67. PRAGER, F.H.R., Helmut. *Polyurethane and Fire - Fire Performance Testing Under Real Conditions*. 2006 ISBN 3-527-30805-9.
68. PRIME, R.B. and TURI, E.A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Turi, EA, Ed, 1981. pp. 1380-1744.

-
69. RAVEY, M. and PEARCE, E.M. Flexible Polyurethane Foam. I. Thermal Decomposition of a polyether-based, water-blown Commercial Type of Flexible Polyurethane Foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 63, no. 1. pp. 47-74.
70. Rheometric Scientific Limited. Manual de Referencia del Equipo Rheometric STA 1500.
71. SEIXAS DE MELO, J. S., MORENO, M.J., BURROWS, H.D. and GIL, M.H. *Química De Polímeros*. Imprensa da Univ. de Coimbra, 2004.
72. SERRA, R., SEMPERE, J. and NOMEN, R. A New Method for the Kinetic Study of Thermoanalytical Data:: The Non-Parametric Kinetics Method. *Thermochimica Acta*, 5/26, 1998, vol. 316, no. 1. pp. 37-45 ISSN 0040-6031.
73. ŠESTÁK, J., ŠATAVA, V. and WENDLANDT, W.W. The Study of Heterogeneous Processes by Thermal Analysis. *Thermochimica Acta*, 1973, vol. 7, no. 5. pp. 333.
74. SHUFEN, L., et al. Studies on the Thermal Behavior of Polyurethanes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 02/01; 2014/11, 2006, vol. 45, no. 1. pp. 95-108 ISSN 0360-2559.
75. SIMMONS, G.F. *Ecuaciones Diferenciales Con Aplicaciones y Notas Históricas*. McGraw-Hill ed., Madrid: , 1990 ISBN 84-481-0045-X.
76. ŠIMON, P. Fourty Years of the Šesták–Berggren Equation. *Thermochimica Acta*, 6/10, 2011, vol. 520, no. 1–2. pp. 156-157 ISSN 0040-6031.
77. SZYCHER, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. EE.UU.A.: CRC press, 1999 ISBN 0-8493-0602-7.
78. VIDAL, W. *Química e Tecnologia Dos Poliuretanos*. Rio de Janeiro, RJ, 22471-000 Brasil: Available from:<http://www.poliuretanos.com.br/>.
79. VYAZOVKIN, S. and LINERT, W. Thermally Induced Reactions of Solids: Isokinetic Relationships of Non-Isothermal Systems. *International Reviews in Physical Chemistry*, 09/01; 2013/07, 1995, vol. 14, no. 2. pp. 355-369 ISSN 0144-235X.
80. VYAZOVKIN, S. Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 2010, vol. 82, no. 12. pp. 4936-4949.
81. VYAZOVKIN, S., et al. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 520, no. 1-2. pp. 1-19.

-
82. VYAZOVKIN, S. and WIGHT, C.A. Isothermal and Non-Isothermal Kinetics of Thermally Stimulated Reactions of Solids. *International Reviews in Physical Chemistry*, 1998, vol. 17, no. 3. pp. 407-433.
83. WANG, C. and HSU, C. New Nonisothermal Arrhenius Temperature Integral Approximate Formula. *Environmental Engineering Science*, 2012, vol. 29, no. 10. pp. 964-971.
84. ZDRAHALA, R.J. and ZDRAHALA, I.J. Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future. *Journal of Biomaterials Applications*, 1999, vol. 14, no. 1. pp. 67-90.
85. ZILL, D.G. *Ecuaciones Diferenciales Con Aplicaciones De Modelado*. Mexico: International Thomson Editores, 1997 ISBN 968-7529-21-0.

Páginas web:

- w.1. I. AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. *American Chemistry Council, Inc.* Washington, DC EE.UU.: Available from: <http://polyurethane.americanchemistry.com/>.
- w.2. E.S.L. BASF. *BASF Poliuretanos Iberia S.A.* R. LÓPEZ DEL ÁGUILA ed., Barcelona, España: BASF Española S.L. Available from: <http://www.polyurethanes.basf.de/pu/Spain>.
- w.3. M. BAYER. <Http://www.Polyurethanes.Bayer.Com/>. P. THOMAS, M. BERNHARDT, A. STEIGER-BAGEL and T. VAN OSSELAER eds., 51368 Leverkusen, Germany: Copyright © Bayer MaterialScience AG. , 16/05/2014 Available from: <http://www.polyurethanes.bayer.com/>.
- w.4. ISOPA. Asociación Europea de Productores de Diisocianatos y Polioles, Brussels Belgium: 2014 Available from: <http://www.polyurethanes.org>.
- w.5. W. VIDAL. *Química e Tecnologia Dos Poliuretanos*. Rio de Janeiro, RJ, 22471-000 Brasil: Available from: <http://www.poliuretanos.com.br/>.

9 Ensayos realizados

Tabla 19. Series en el equipo STA 1500, en corriente de aire

Poliéster uretano(PURS) en aire				Poliéter uretano(PURE) en aire			
archivo	w(mg)	β °C/min		archivo	w(mg)	β °C/min	
		Nom.	real			Nom.	real
				PURE_0,5_aire_Rh	9,09	0,5	0,50
PURS_01_aire_Rh2	17,52	1	*1,01	PURE_01_aire_Rh	16,88	1	1,02
				PURE_01_aire_Rh2	6,89		1,01
PURS_02_aire_Rh	21,45	2	2,04	PURE_02_aire_Rh	23,22		2,04
PURS_02_aire_Rh2	14,73		2,04	PURE_02_aire_Rh2	12,63	2	2,08
				PURE_02_aire_Rh3	13,44		2,08
PURS_05_aire_Rh	16,65	5	5,19	PURE_05_aire_Rh	6,15		5,15
PURS_05_aire_Rh2	13,36		5,30	PURE_05_aire_Rh2	8,59	5	5,26
PURS_05_aire_Rh3	11,62		5,28	PURE_05_aire_Rh3	8,38		5,28
PURS_10_aire_Rh	14,98	10	10,60	PURE_10_aire_Rh	7,49		10,53
PURS_10_aire_Rh2	6,85		10,75	PURE_10_aire_Rh2	7,73	10	10,82
PURS_10_aire_Rh3	7,54		10,80	PURE_10_aire_Rh3	8,54		10,85
PURS_15_aire_Rh	12,35	15	16,19	PURE_15_aire_Rh	13,66	15	16,35
PURS_15_aire_Rh2	7,32		16,48	PURE_15_aire_Rh2	13,29		16,61
PURS_20_aire_Rh	11,65	20	22,15	PURE_20_aire_Rh	7,32		22,02
PURS_20_aire_Rh2	9,76		22,39	PURE_20_aire_Rh2	6,55	20	21,97
PURS_20_aire_Rh3	10,95		22,55	PURE_20_aire_Rh3	9,49		22,58
PURS_20_aire_Rh4	9,94		22,64				
PURS_20_aire_Rh5	8,96		21,99				
		25		PURE_25_aire_Rh	9,72		28,53
PURS_25_aire_Rh	7,02		28,25	PURE_25_aire_Rh2	8,48	25	27,90
				PURE_25_aire_Rh3	7,49		28,59

*Calentamiento por tramos, a partir de 200 °C a 1 °C/min

Tabla 20. Series en el equipo STA 1500, en corriente de Argón

Poliéster uretano(PURS) en Argón				Poliéter uretano(PURE) en Argón			
archivo	w(mg)	β °C/min		archivo	w(mg)	β °C/min	
		Nom.	real			Nom.	real
PURS_02_Ar_Rh	14,26	02	2,03	PURE_02_Ar_Rh	12,84	2	2,05
				PURE_02_Ar_Rh2	10,34		2,03
PURS_05_Ar_Rh	11,99	05	5,17	PURE_05_Ar_Rh	14,01	5	5,16
PURS_05_Ar_Rh2	11,34		5,25				
PURS_10_Ar_Rh	11,45	10	10,58	PURE_10_Ar_Rh	6,64	10	10,58
PURS_10_Ar_Rh2	5,29		10,78	PURE_10_Ar_Rh2	9,86		10,81
				PURE_10_Ar_Rh3	10,47		10,80
PURS_15_Ar_Rh	13,30	15	16,38	PURE_15_Ar_Rh	11,65	15	16,32
PURS_15_Ar_Rh2	12,81		16,71	PURE_15_Ar_Rh2	11,39		16,63
PURS_20_Ar_Rh	7,61	20	22,28	PURE_20_Ar_Rh	7,31	20	22,36
PURS_20_Ar_Rh2	10,27		22,80	PURE_20_Ar_Rh2	7,19		22,73
PURS_25_Ar_Rh	11,80	25	28,72	PURE_25_Ar_Rh	8,13	25	28,75
PURS_25_Ar_Rh2	7,83		29,04	PURE_25_Ar_Rh2	11,77		28,68

Tabla 21. Series equipo TA en aire

Serie	Poliéster uretano(PURS) TA aire				Poliéter uretano(PURE) TA aire			
	archivo	w(mg)	β °C/min		archivo	w(mg)	β °C/min	
			Nom.	real			Nom.	real
Series: masas y velocidad calentamiento								
4 mg	PURS_aire5_mini2	3,964	5	5,00	PURE_aire5_mini	3,955	5	5,00
	PURS_aire5_mini3	3,985	5	5,00	PURE_aire5_mini2	3,871	5	5,00
	PURS_aire20_mini	3,779	20	20,16	PURE_aire20_mini	4,068	20	20,16
	PURS_aire20_mini2	3,823	20	20,16	PURE_aire20_mini2	3,884	20	20,17
	PURS_aire2_peqbis	6,120	2	2,00	PURE_aire2_peq	6,556	2	2,00
	PURS_aire2_peq	5,920	2	2,00	PURE_aire2_peq2	5,870	2	2,00
6 mg	PURS_aire5_peq	5,976	5	5,00	PURE_aire2_peq2	6,181	5	5,00
	PURS_aire5_peq2	5,758	5	5,00	PURE_aire5_peq2	5,788	5	5,00
	PURS_aire10_peq	6,163	10	10,02	PURE_aire10_peq	6,356	10	10,02
	PURS_aire10_peq2	6,111	10	10,02	PURE_aire10_peq2	6,466	10	10,02
	PURS_aire15_peq	5,999	15	15,06	PURE_aire15_peq	6,623	15	15,06
	PURS_aire15_peq2	5,934	15	15,06	PURE_aire15_peq2	6,229	15	15,06
10 mg	PURS_aire20_peq	6,535	20	20,16	PURE_aire20_peq	6,691	20	20,17
	PURS_aire20_peq2	6,276	20	20,16	PURE_aire20_peq2	6,149	20	20,17
	PURS_aire25_peq	6,223	25	25,34	PURE_aire25_peq	6,716	25	25,34
	PURS_aire25_peq2	5,933	25	25,33	PURE_aire25_peq2	6,352	25	25,34
	PURS_aire_5	9,169	5	5,00	PURE_aire_5	10,166	5	5,00
	PURS_aire_5_2	10,750	5	5,00	PURE_aire_5_2	11,207	5	5,00
14 mg	PURS_aire20	10,582	20	20,16	PURE_aire20	9,780	20	20,15
	PURS_aire20_Bis	10,533	20	20,16	PURE_aire20_bis	10,562	20	20,16
	PURS_aire_5_maxi	13,758	5	5,00	PURE_aire5_maxi	13,313	5	5,00
	PURS_aire5_maxi_2	14,180	5	5,00	PURE_aire5_maxi2	14,026	5	5,00
	PURS_aire20_maxi	14,575	20	20,16	PURE_aire20_maxi	13,514	20	20,17
	PURS_aire20_maxi_2	14,593	20	20,15	PURE_aire20_maxi2	13,824	20	20,16
Serie: demora corte-ensayo								
Demora	PURS_aire20(0h)	5,806	20	20,16	PURE_aire20(0h)	6,520	20	20,16
	PURS_aire20(24h)	5,912	20	20,15	PURE_aire20(24h)	5,190	20	20,16
					PURE_aire20(48h)	6,086	20	20,16
	PURS_aire20(72h)	6,285	20	20,16	PURE_aire20(72h)	5,629	20	20,16
Serie: crisol de aluminio								
Al	PURS_aire_Al_10	6,548	10	10,02	PURE_aire_Al_10	6,426	10	10,02
	PURS aire Al 10 bis	5,777	10	10,02	PURE aire Al 10 bis	5,947	10	10,02

Nota relativa a las cifras significativas: Los decimales de la masa se han mantenido los que recoge el equipo.

Ensayos isotermos

Tabla 22 ensayos isotermos en aire

Poliéster uretano				Poliéter uretano			
T ^a /°C	Equipo	w /mg	t /min	T ^a /°C	Equipo	w /mg	t /min
250	Rh	10,78	250	255	TA	10,319	400
255	TA	10,061	400	260	TA	10,016	300
260	TA	9,893	400	265	TA	22,094	300
270	TA	12,084	300	270	TA	10,429	200
280	TA	9,675	400	270	Rh	12,79	400
				280	Rh	9,67	200
				290	TA	10,401	200

10 Resultados del análisis numérico

Tablas	pág
Resultados Ensayos Isoconversionales	170
Series en el equipo <i>TA2950</i> Instruments	171
Poliéster uretano	171
Poliéter uretano	172
Series en el equipo STA 1500 en aire	173
Poliéster uretano	173
Poliéter uretano	174
Series en el equipo STA 1500 en argón	175
Poliéster uretano	175
Poliéter uretano	176
Resultados ajustes a ecuaciones logísticas	177
Series en el equipo <i>TA2950</i> Instruments	
Series variación de la velocidad de calentamiento	178
Series variación de la masa inicial a 5 °C/min y a 20 °C/min.	181
Series crisol de Aluminio	185
Series en el equipo STA 1500	
Series en aire	186
Series en argón	189
Resultados ajustes con la integración numérica de Runge Kutta	191
Resultados de la comparación con curvas orden de reacción, JMA, SB	195

10.1 Ensayos isotermos

Tabla 23 Valores de la constante de velocidad según modelo orden 1 y orden n, α de 0'1 a 0'9

orden 1				Orden n					
PUR poliéster		PUR poliéter		PUR poliéster		PUR poliéter			
T /°C	k	T /°C	k	T /°C	k	N	T /°C	k	n
249,98	$6,35 \cdot 10^{-05}$	249,97	$7,38 \cdot 10^{-05}$	249,98	$3,49 \cdot 10^{-05}$	0,40	249,97	$7,56 \cdot 10^{-05}$	1,02
255,00	$1,03 \cdot 10^{-04}$	255,00	$1,25 \cdot 10^{-04}$	255,00	$5,12 \cdot 10^{-05}$	0,27	255,00	$5,90 \cdot 10^{-05}$	0,21
260,00	$1,17 \cdot 10^{-04}$	260,00	$1,62 \cdot 10^{-04}$	260,00	$6,39 \cdot 10^{-05}$	0,40	260,00	$5,16 \cdot 10^{-05}$	-0,36
		269,95	$3,04 \cdot 10^{-04}$				269,95	$3,18 \cdot 10^{-04}$	1,02
		279,94	$5,25 \cdot 10^{-04}$				279,94	$6,25 \cdot 10^{-04}$	1,14
		289,97	$1,04 \cdot 10^{-03}$				289,97	$1,29 \cdot 10^{-03}$	1,17
292,25	$5,35 \cdot 10^{-04}$			292,25	$4,21 \cdot 10^{-04}$	0,79			

Tabla 24 Energías de activación en kJ/mol según el modelo elegido

Modelo	PUR poliéster	PUR poliéter
Orden 1	119	155
Orden n	144	200

10.2 Ensayos Isoconversionales

10.2.1 Series en el equipo TA 2950

10.2.1.1 Poliéster uretano,

En atmósfera de aire, crisol de Pt. β : 2; 5; 10; 15; 20 y 25 K/min, por duplicado.

Tabla 25 Valores de energía de activación (kJ/mol) en función del avance de reacción, PUR-poliéster, aire. Equipo TA2950

método	$\alpha=$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea	288	262	246	281	391	824	-769	-155	140
	r	0,9714	0,9876	0,9886	0,9900	0,9879	0,9219	0,8946	0,8849	0,9787
Ozawa	Ea	271	272	258	258	308	651	-431	-147	240
	r	0,9670	0,9792	0,9867	0,9876	0,9881	0,9423	0,8085	0,8986	0,9644
Kissinger	Ea	272	274	260	260	312	670	-455	-160	240
	r	0,9690	0,9817	0,9891	0,9900	0,9907	0,9316	0,8204	0,9181	0,9619

Tabla 26 Valores inicial de energía de activación (kJ/mol). PUR-poliéster con los datos obtenidos por TG en aire sin suavizar. Equipo TA2950

	α	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
Friedman	Ea	288	278	262	254	246	260	281
	r	0,9714	0,9817	0,9876	0,9880	0,9886	0,9901	0,9900
Ozawa	Ea	271	276	272	265	258	256	258
	r	0,9670	0,9729	0,9792	0,9837	0,9867	0,9885	0,9876
Kissinger	Ea	272	278	274	267	260	258	260
	r	0,9690	0,9760	0,9817	0,9861	0,9891	0,9910	0,9900

Tabla 27 Valores inicial de energía de activación (kJ/mol). PUR-poliéster con los datos obtenidos por TG en aire suavizados. Equipo TA2950

	α	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
Friedman	Ea	286	274	262	252	248	252	269
	r	0,9793	0,9828	0,9859	0,9886	0,9905	0,9917	0,9923
Ozawa	Ea	276	278	274	267	261	257	258
	r	0,9716	0,9767	0,9807	0,9838	0,9862	0,9878	0,9888
Kissinger	Ea	278	280	276	269	263	259	260
	r	0,9739	0,9789	0,9826	0,9855	0,9879	0,9897	0,9909

10.2.1.2 Poliéter uretano,

En atmósfera aire, crisol de Pt. β : 2; 5; 10; 15; 20 y 25 K/min, por duplicado.

Tabla 28 Valores de la energía de activación (kJ/mol) en función del avance de reacción, PUR-poliéter, aire, TA2950

método	α	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea	204	214	276	605	-265	-95	-216	120	153
	r	0,9855	0,9909	0,9945	0,5929	0,8439	0,6709	0,9508	0,9665	0,9835
Ozawa	Ea	191	199	217	312	-164	-138	-166	233	190
	r	0,9714	0,9789	0,9831	0,6394	0,9262	0,8410	0,9239	0,8818	0,9750
Kissinger	Ea	189	198	217	338	-181	-163	-184	232	186
	r	0,9718	0,9818	0,9881	0,6654	0,9310	0,8903	0,9358	0,8707	0,9794

Tabla 29 Valores iniciales de la Energía de Activación (kJ/mol) PUR-poliéter obtenidos en aire con los datos en ensayos TG, sin suavizar. Equipo TA2950

	α	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Friedman	Ea	204	208	214	234	276
	r	0,9855	0,9895	0,9909	0,9937	0,9945
Ozawa	Ea	191	196	199	204	217
	r	0,9714	0,9761	0,9789	0,9812	0,9831
Kissinger	Ea	189	195	198	203	217
	r	0,9718	0,9780	0,9818	0,9851	0,9881

Tabla 30 Valores de la Energía de Activación (kJ/mol) PUR-poliéter con los datos en ensayos TG obtenidos en aire, suavizados. Equipo TA2950

	α	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Friedman	Ea	201	199	204	222	264
	r	0,9853	0,9905	0,9945	0,9960	0,9948
Ozawa	Ea	193	197	199	202	212
	r	0,9736	0,9772	0,9804	0,9828	0,9843
Kissinger	Ea	191	195	197	201	212
	r	0,9746	0,9797	0,9841	0,9876	0,9904

10.2.2 Serie Rheometric STA 1500

10.2.2.1 Poliéster uretano

En atmósfera aire, crisol de Al. β : 1; 2; 5; 10; 15; 20 y 25 K/min.

Tabla 31 Energía de activación (kJ/mol) en función del avance de reacción, PUR-poliéster, aire STA1500

método	α	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea	182	177	182	231	325	335	-251	5	99
	r	0,9959	0,9975	0,9960	0,9754	0,9474	0,7258	0,3944	0,0343	0,9045
Ozawa	Ea	183	182	182	190	245	259	-254	42	174
	r	0,9964	0,9977	0,9973	0,9935	0,9522	0,7922	0,6128	0,1692	0,9858
Kissinger	Ea	183	181	181	189	247	261	-279	31	169
	r	0,9960	0,9974	0,9969	0,9928	0,9482	0,7796	0,6292	0,1214	0,9835

Tabla 32 Energías de activación, en kJ/mol, de la degradación del PUR-poliéster, datos de los ensayos TG en aire sin suavizar (arriba) y suavizado (abajo). Equipo STA 1500

	α	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
Friedman	Ea	182	178	177	182	182	197	231
	R	0,9959	0,9980	0,9975	0,9908	0,9960	0,9919	0,9754
Ozawa	Ea	183	183	182	180	182	182	190
	R	0,9964	0,9970	0,9977	0,9979	0,9973	0,9966	0,9935
Kissinger	Ea	183	182	181	179	181	181	189
	R	0,9960	0,9967	0,9974	0,9977	0,9969	0,9962	0,9928
	α	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
Friedman	Ea	190	186	183	183	187	201	230
	R	0,9976	0,9985	0,9986	0,9976	0,9956	0,9923	0,9857
Ozawa	Ea	185	186	185	184	184	187	195
	R	0,9971	0,9978	0,9985	0,9990	0,9992	0,9986	0,9963
Kissinger	Ea	185	185	185	184	184	186	195
	R	0,9968	0,9976	0,9983	0,9989	0,9991	0,9984	0,9959

10.2.2.2 Poliéter uretano

En atmósfera aire, crisol de Al. β : 1; 2; 5; 10; 15; 20 y 25 K/min.

Tabla 33 Energía de activación (kJ/mol) en función del avance de reacción, PUR-poliéter, aire, equipo STA1500

método	α	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea	158	165	221	250	130	665	-129	71	70
	r	0,9924	0,9926	0,9858	0,4081	0,1910	0,7678	0,3705	0,8514	0,9040
Ozawa	Ea	157	159	167	170	174	507	-87	164	113
	r	0,9966	0,9968	0,9956	0,4469	0,2220	0,7598	0,2410	0,9355	0,9703
Kissinger	Ea	156	157	166	168	172	522	-104	159	105
	r	0,9962	0,9964	0,9950	0,4256	0,2092	0,7527	0,2713	0,9253	0,9619

Tabla 34 Energías de activación, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para el PUR-poliéter obtenidos con los datos de la curva sin suavizar (arriba) y suavizado (abajo). En aire, equipo STA 1500

	$\alpha=$	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
Friedman	Ea	158	156	165	181	221	369	250
	R	0,9924	0,9937	0,9926	0,9922	0,9858	0,9294	0,4081
Ozawa	Ea	157	159	159	160	167	211	170
	R	0,9966	0,9966	0,9968	0,9968	0,9956	0,9703	0,4469
Kissinger	Ea	156	157	157	159	166	211	168
	R	0,9962	0,9962	0,9964	0,9963	0,9950	0,9674	0,4256

	$\alpha=$	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
Friedman	Ea	161	158	165	183	225	356	173
	R	0,9933	0,9941	0,9924	0,9886	0,9782	0,9176	0,2652
Ozawa	Ea	161	161	161	164	174	217	139
	R	0,9977	0,9977	0,9977	0,9974	0,9956	0,9696	0,3567
Kissinger	Ea	160	159	160	163	173	218	136
	R	0,9975	0,9974	0,9974	0,9971	0,9950	0,9668	0,3342

10.2.3 Series en Argón, equipo STA 1500.

10.2.3.1 Poliéster uretano

En atmósfera de argón, crisol de Al. β : 1; 2; 5; 10; 15; 20 y 25 K/min.

Tabla 35 Energía de activación (kJ/mol) en función del avance de reacción, PUR-poliéster, Ar equipo STA1500

método	α	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea	129	111	111	116	127	170	185	186	220
	r	0,9867	0,9918	0,9932	0,9927	0,9943	0,9919	0,9973	0,9958	0,9758
Ozawa	Ea	146	132	125	122	121	129	156	167	181
	r	0,9868	0,9941	0,9958	0,9962	0,9968	0,9985	0,9979	0,9982	0,9938
Kissinger	Ea	144	129	122	118	117	124	153	164	178
	r	0,9851	0,9933	0,9952	0,9956	0,9963	0,9983	0,9976	0,9979	0,9930

Tabla 36 Energías de activación, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, obtenidas mediante cálculos isoconversionales para el PUR poliéster en Ar, sin suavizar. Equipo STA1500.

	$\alpha=$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea =	141	121	117	115	123	167	180	186	209
	r=	0,9715	0,9854	0,9870	0,9875	0,9909	0,9958	0,9917	0,9925	0,9687
Ozawa	Ea =	157	144	137	133	131	141	167	179	192
	r=	0,9832	0,9846	0,9859	0,9865	0,9887	0,9918	0,9913	0,9887	0,9854
Kissinger	Ea =	154	140	133	128	125	134	159	171	186
	r=	0,9841	0,9857	0,9882	0,9899	0,9925	0,9965	0,9976	0,9958	0,9914

Tabla 37 Energías de activación, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, obtenidas mediante cálculos isoconversionales para el PUR-poliéster en Ar, una vez suavizados los datos. Equipo STA1500

	$\alpha=$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea	140	121	118	116	121	166	181	191	221
	=									
	r=	0,9733	0,9829	0,9870	0,9898	0,9921	0,9970	0,9968	0,9899	0,9751
Ozawa	Ea	157	144	137	133	131	141	167	179	192
	=									
	r=	0,9834	0,9846	0,9858	0,9868	0,9887	0,9918	0,9914	0,9885	0,9850
Kissinger	Ea	154	140	133	128	125	133	159	171	186
	=									
	r=	0,9843	0,9857	0,9881	0,9899	0,9926	0,9964	0,9976	0,9956	0,9911

10.2.3.2 Poliéter uretano

En atmósfera de argón, crisol de Al. β : 2; 5; 10; 15; 20 y 25 K/min. De 200 a 550 °C

Tabla 38 Energía de activación (kJ/mol) respecto al avance de reacción, PUR-poliéter, Ar, STA1500

método	α	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea	140	127	107	115	127	127	186	200	190
	r	0,9646	0,9640	0,9411	0,9563	0,9778	0,9263	0,9907	0,9851	0,9521
Ozawa	Ea	161	151	140	129	130	130	165	185	192
	r	0,9774	0,9796	0,9808	0,9826	0,9859	0,9776	0,9776	0,9849	0,9795
Kissinger	Ea	159	149	137	126	126	125	162	183	190
	r	0,9747	0,9770	0,9780	0,9797	0,9835	0,9736	0,9745	0,9830	0,9768

Suavizado con ecuaciones logísticas de 200 a 550 °C

Tabla 39 Energías de activación, en kJ•mol⁻¹, y coeficientes de regresión obtenidos por métodos isoconversionales para el PUR-poliéter en Ar suavizados

método	$\alpha=$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea=	147	130	109	113	126	132	194	197	194
	r=	0,9632	0,9630	0,9451	0,9663	0,9748	0,9345	0,9918	0,9845	0,9506
Ozawa	Ea=	159	150	139	128	129	128	164	183	191
	r=	0,9787	0,9775	0,9802	0,9814	0,9850	0,9756	0,9760	0,9833	0,9792
Kissinger	Ea=	157	148	136	125	125	124	161	181	189
	r=	0,9762	0,9746	0,9773	0,9782	0,9823	0,9712	0,9726	0,9811	0,9765

Tabla 40 Energía de Activación, (kJ•mol⁻¹), pico a partir de 400 °C, PUR poliéter en Ar

método	$\alpha =$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Friedman	Ea=	182	192	206	192	199	199	202	212	159
	r=	0,9853	0,9890	0,9905	0,9904	0,9849	0,9793	0,9676	0,9243	0,7592
Ozawa	Ea=	157	169	178	185	189	191	194	196	186
	r=	0,9898	0,9887	0,9893	0,9895	0,9895	0,9887	0,9863	0,9773	0,9300
Kissinger	Ea=	154	167	176	183	187	190	192	194	183
	r=	0,9883	0,9872	0,9878	0,9881	0,9882	0,9873	0,9845	0,9744	0,9212

10.3 Ecuaciones logísticas

Abreviaturas de las tablas.

Logí.:	Indica el número de la función logística.
w_i , c_i , y d_i	Coeficientes hallados en los ajustes, para cada componente logística.
w_∞	Término incluido, para ajustar la masa final si no es cero; es el “residuo”.
nº dat.:	Es el número de puntos experimentales tomados para realizar los ajustes.
$\Sigma \text{ dif}$	Es la suma de las diferencias, al cuadrado, que se minimiza en el ajuste, SSR.
r	El coeficiente de correlación hallado en el ajuste.

Notas:

Al haberse convertido las masas a porcentaje, la suma de los parámetros w_i debe dar el 100 %.

La ordenación de las componentes logísticas se hace en función del parámetro c_i , que es la temperatura a la que ocurre la máxima velocidad de pérdida de masa. Así se le asigna el código L1 a la función logística que tiene el menor valor de c , mientras que la función L5 es la que tiene el mayor valor.

10.3.1 *Series en el equipo TA2950 Instruments.*

Series variaci3n de la velocidad de calentamiento (β), en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$							
Tabla 41 Coeficientes ajustes a ecuaciones logísticas, PURS, en aire equipo TA2950							
$\beta/ ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	Logí.	$w_i / \%$	c_i / K	d_i / K	$w_i / \%$	c_i / K	d_i / K
2		PURS_aire2_peq			PURS_aire2peqbis		
	L1	33,23	589,13	9,53	29,60	588,48	9,08
	L2	30,90	609,99	26,13	29,06	595,27	21,82
	L3	6,07	649,02	6,42	7,38	646,81	6,75
	L4	15,04	748,92	23,35	12,88	713,28	31,13
	L5	14,13	774,89	11,06	20,43	769,12	13,25
	$w_{\infty} =$	0,29			0,07		
5		PURS_aire5_peq			PURS_aire5_peq2		
	L1	13,23	600,51	7,42	12,59	599,45	6,28
	L2	44,25	609,54	16,09	45,55	610,10	15,50
	L3	7,59	666,77	6,31	6,11	665,86	5,39
	L4	17,40	687,39	47,42	17,69	676,26	49,33
	L5	17,18	803,86	15,09	18,10	803,56	16,01
	$w_{\infty} =$	0,35			0,00		
10		PURS_aire10_peq			PURS_aire10_peq2		
	L1	19,02	606,70	9,78	16,77	604,52	10,70
	L2	51,84	623,83	19,07	51,04	623,08	18,43
	L3	7,72	676,69	7,64	9,04	676,10	8,11
	L4	2,60	731,41	17,37	5,10	723,65	33,68
	L5	18,33	820,87	20,61	17,56	819,39	20,12
	$w_{\infty} =$	0,00			0,00		
15		PURS_aire15_peq			PURS_aire15_peq2(rev)		
	L1	20,97	607,26	10,45	28,48	610,37	14,00
	L2	55,79	633,96	19,85	46,60	638,26	21,16
	L3	4,52	684,83	6,21	5,17	684,53	6,28
	L4	4,10	754,69	34,27	5,81	788,04	26,41
	L5	14,16	829,97	20,20	13,01	836,41	18,27
	$w_{\infty} =$	0,00			0,00		
20		PURS_aire20_peq			PURS_aire20_peq2		
	L1	36,48	610,97	13,79	41,51	611,16	14,31
	L2	39,45	645,12	17,96	33,50	647,82	15,64
	L3	3,77	687,43	6,87	6,10	689,18	7,52
	L4	6,94	774,55	40,62	4,61	750,56	27,63
	L5	12,95	844,10	19,74	13,89	842,26	20,22
	$w_{\infty} =$	0,00			0,00		
25		PURS_aire25_peq			PURS_aire25_peq2		
	L1	48,04	615,62	14,35	48,67	615,81	14,53
	L2	32,61	658,35	16,06	32,36	659,31	15,51
	L3	1,59	692,69	4,21	1,91	696,56	4,84
	L4	6,95	795,13	32,05	10,13	851,84	17,10
	L5	10,37	851,44	17,04	6,56	791,40	33,24
	$w_{\infty} =$	0,00			0,00		
		n° dat.=5956	$\Sigma \text{dif}=29,97$	$r=0,999996$	n° dat.=5953	$\Sigma \text{dif}=24,29$	$r=0,999997$
		n° dat.=2361	$\Sigma \text{dif}=9,36$	$r=0,999997$	n° dat.=2364	$\Sigma \text{dif}=15,8$	$r=0,999995$
		n° dat.=1176	$\Sigma \text{dif}=2,97$	$r=0,999998$	n° dat.=1175	$\Sigma \text{dif}=5,67$	$r=0,999996$
		n° dat.=781	$\Sigma \text{dif}=2,19$	$r=0,999998$	n° dat.=781	$\Sigma \text{dif}=4,95$	$r=0,999995$
		n° dat.=781	$\Sigma \text{dif}=2,19$	$r=0,999998$	n° dat.=583	$\Sigma \text{dif}=5,6$	$r=0,999993$
		n° dat.=467	$\Sigma \text{dif}=4,78$	$r=0,999993$	n° dat.=467	$\Sigma \text{dif}=3,68$	$r=0,999995$

Tabla 42 Resultados ajustes a ecuaciones logísticas PUR-poliéter, serie velocidad de calentamiento, equipo TA2950

$\beta/^\circ\text{Cmin}^{-1}$	Logí.	w_i / %	c_i / K	d_i / K	w_i / %	c_i / K	d_i / K
2	PURE_Aire2_peq				PURE_Aire2_peq2		
	L1	19,08	562,64	10,30	8,01	556,57	9,70
	L2	16,00	572,95	5,08	29,45	572,69	5,83
	L3	5,84	602,04	11,38	6,59	611,69	15,46
	L4	20,49	667,45	14,57	19,62	667,62	13,63
	L5	34,85	766,93	15,20	32,06	766,65	15,83
	w_∞ =	3,40			4,18		
	n° dat.=8610 Σ dif=157,04 $r=0,999986$				n° dat.=3170 Σ dif=86,41 $r=0,99998$		
	PURE_Aire5_peq				PURE_Aire5_peq2		
	L1	24,07	579,79	8,74	42,96	586,68	9,30
5	L2	20,06	591,25	5,34	2,97	591,22	3,04
	L3	1,86	629,03	2,98	2,26	640,53	3,37
	L4	22,90	682,78	16,22	20,33	682,63	13,93
	L5	27,27	801,54	16,84	27,45	796,43	17,44
	w_∞ =	3,85			4,15		
	n° dat.=3452 Σ dif=66,45 $r=0,999985$				n° dat.=3451 Σ dif=94,57 $r=0,999978$		
10	PURE_Aire10_peq				PURE_Aire10_peq2		
	L1	28,56	595,05	10,58	42,41	597,63	9,00
	L2	22,94	602,86	5,50	7,76	602,43	4,29
	L3	17,34	678,50	18,72	19,97	683,62	27,11
	L4	4,10	697,57	7,60	4,48	690,60	5,82
	L5	24,32	827,29	18,66	20,33	819,97	15,15
	w_∞ =	3,16			5,13		
	n° dat.=1172 Σ dif=10,05 $r=0,999992$				n° dat.=1742 Σ dif=33,32 $r=0,999985$		
	PURE_Aire15_peq				PURE_Aire15_peq2		
	L1	14,70	591,54	8,12	38,60	603,72	9,34
15	L2	40,29	608,90	6,98	15,33	611,20	4,43
	L3	17,99	687,49	25,50	15,64	692,07	23,18
	L4	3,46	696,53	6,81	5,90	692,34	9,57
	L5	19,69	830,13	17,68	19,13	834,39	15,41
	w_∞ =	4,12			5,59		
	n° dat.=1175 Σ dif=18,75 $r=0,999988$				n° dat.=1176 Σ dif=13,77 $r=0,999991$		
20	PURE_Aire20_peq				PURE_Aire20_peq2		
	L1	14,93	590,96	8,01	26,48	602,77	9,34
	L2	44,70	612,56	7,15	30,22	615,16	5,81
	L3	1,61	654,57	5,53	16,70	688,69	21,56
	L4	14,99	698,09	13,44	3,57	700,69	5,34
	L5	22,15	840,58	22,30	22,90	852,53	19,82
	w_∞ =	2,07			0,38		
	n° dat.=1175 Σ dif=18,75 $r=0,999988$				n° dat.=893 Σ dif=13,49 $r=0,999988$		
	PURE_Aire25_peq				PURE_Aire25_peq2		
	L1	42,54	605,34	10,56	30,56	599,31	9,67
25	L2	18,85	618,80	5,25	29,20	616,06	6,06
	L3	14,82	695,71	16,54	14,85	689,90	20,30
	L4	1,66	702,04	4,45	2,90	702,19	6,58
	L5	22,27	850,20	22,44	22,65	851,82	22,86
	w_∞ =	0,00			0,00		
	n° dat.=724 Σ dif=3,48 $r=0,999996$				n° dat.=724 Σ dif=6,76 $r=0,999993$		

Tabla 43 Coeficientes ajustes ecuaciones logísticas, en aire equipo TA2950, series: demora en realización ensayo, ambos poliuretanos.

t/h	Logí.	w_i / %	c_i / K	d_i / K	w_i / %	c_i / K	d_i / K
0	PURS_aire_20(0h)				PURE_aire_20(0h)		
	L1	37,27	606,87	13,50	26,29	601,18	10,21
	L2	2,42	627,85	5,03	29,26	613,09	5,81
	L3	40,19	652,01	17,52	14,29	688,05	27,93
	L4	2,01	689,91	5,22	7,76	693,07	9,48
	L5	17,66	840,40	27,32	22,70	851,27	19,17
	$w_{\infty} =$	0,91			0,00		
	n° dat.=578		$\Sigma dif=1,31$	$r=0,999998$	n° dat.=578		$\Sigma dif=2,99$ $r=0,999996$
	PURS_Aire_20(24h)				PURE_aire_20(24h)		
	L1	19,56	609,91	12,43	29,75	599,35	10,65
24	L2	33,98	619,91	16,68	28,99	611,87	6,58
	L3	25,59	658,25	16,57	17,02	692,90	16,94
	L4	2,02	689,20	3,57	1,63	699,16	4,66
	L5	19,49	843,77	29,76	20,67	841,76	21,75
	$w_{\infty} =$	0,00			2,94		
	n° dat.=578		$\Sigma dif=2,19$	$r=0,999997$	n° dat.=577		$\Sigma dif=4,35$ $r=0,999994$
	Nulo				PURE_aire_20(48h)		
	L1				32,02	605,26	9,87
	L2				22,80	617,03	4,96
	L3				13,59	676,92	29,99
48	L4				8,94	697,50	10,62
	L5				21,49	849,26	17,37
	$w_{\infty} =$				1,89		
	n° dat.=578		$\Sigma dif=4,48$	$r=0,999993$			
	PURS_Aire_20(72h)				PURE_aire_20(72h)		
	L1	12,84	591,54	13,21	30,19	600,61	9,72
	L2	34,03	619,82	10,71	24,18	614,02	5,12
	L3	32,51	656,95	14,47	16,02	683,44	28,25
	L4	2,55	689,71	4,40	7,79	697,44	7,62
	L5	18,45	838,27	28,99	22,75	853,64	19,73
	$w_{\infty} =$	0,00			0,00		
	n° dat.=578		$\Sigma dif=1,42$	$r=0,999998$	n° dat.=576		$\Sigma dif=4,13$ $r=0,999994$
72							
	L1						
	L2						
	L3						
	L4						
	L5						
	$w_{\infty} =$						

Series variaci3n de la masa inicial a 5 3C/min y a 20 3C/min.

Tabla 44 Coeficientes ajustes ecuaciones logísticas, PUR-poliéster, aire equipo TA2950, serie: masas a 5 3C/min

w/mg	Logí.	w _i / %	c _i / K	d _i / K	w _i / %	c _i / K	d _i / K
		PURS_aire5_mini2(3,964mg)			PURS_aire5_mini3(3,985mg)		
4	L1	33,98	600,28	10,76	18,77	596,60	10,29
	L2	36,82	623,20	25,57	36,93	609,78	17,22
	L3	4,70	663,14	7,55	16,43	659,73	42,28
	L4	10,24	767,25	23,38	5,86	664,15	6,00
	L5	13,95	800,26	13,76	21,79	794,17	15,98
	w _∞ =	0,34			0,00		
		n°dat.=2363	Σdif=17,85	r=0,999994	n° dat.=2364	Σdif=13,59	r=0,999996
		PURS_aire5_peq(5,976mg)			PURS_aire5_6mg_2(5,758mg)		
6	L1	13,23	600,51	7,42	12,59	599,45	6,28
	L2	44,25	609,54	16,09	45,55	610,10	15,50
	L3	7,59	666,77	6,31	6,11	665,86	5,39
	L4	17,40	687,39	47,42	17,69	676,26	49,33
	L5	17,18	803,86	15,09	18,10	803,56	16,01
	w _∞ =	0,35			0,00		
		n°dat.=2361	Σdif=9,36	r=0,999997	n° dat.=2364	Σdif=15,8	r=0,999995
		PURS_aire_5(9,169mg)			PURS_aire_5_2(10,75mg)		
10	L1	4,38	593,80	4,38	593,80	4,38	593,80
	L2	53,87	605,92	53,87	605,92	53,87	605,92
	L3	8,53	661,66	8,53	661,66	8,53	661,66
	L4	14,86	706,75	14,86	706,75	14,86	706,75
	L5	17,66	802,12	17,66	802,12	17,66	802,12
	w _∞ =	1,49		1,49	1,49		
		n°dat.=2077	Σdif=15,12	n° dat.=2077	Σdif=15,12	n° dat.=2077	Σdif=15,12
		PURS_aire_5_maxi(13,758mg)			PURS_aire_5_maxi_2(14,18mg)		
14	L1	11,27	601,10	8,57	11,38	598,78	8,89
	L2	41,08	609,24	14,24	41,73	609,32	14,32
	L3	7,57	664,16	6,70	7,42	662,48	7,42
	L4	17,67	683,16	48,96	16,73	676,14	45,19
	L5	22,23	794,57	14,33	22,40	793,95	16,12
	w _∞ =	0,00			0,00		
		n°dat.=1741	Σdif=8,92	r=0,999996	n° dat.=2363	Σdif=18,89	r=0,999994

Tabla 45 Coeficientes ajustes ecuaciones logísticas, PUR-poliéster, aire equipo TA2950, serie: masas a 20 °C/min

w/mg	Logí.	w _i / %	c _i / K	d _i / K	w _i / %	c _i / K	d _i / K
		PURS_aire20_minimo(3,779mg)			PURS_aire20_mini_2(3,823mg)		
4	L1	32,94	607,19	15,49	33,85	605,31	15,11
	L2	39,29	636,29	17,85	39,61	639,66	16,77
	L3	9,27	675,91	11,86	8,93	678,41	11,31
	L4	5,12	783,39	35,21	4,98	782,68	31,60
	L5	13,04	842,03	22,38	12,23	842,52	19,82
w _∞ =		0,00			0,00		
		n° dat.=584 Σdif=3,42 r=0,999996			n° dat.=585 Σdif=5,25 r=0,999994		
		PURS_aire20_peq(6,535mg)			PURS_aire20_peq2 (6,276mg)		
6	L1	36,48	610,97	13,79	41,51	611,16	14,31
	L2	39,45	645,12	17,96	33,50	647,82	15,64
	L3	3,77	687,43	6,87	6,10	689,18	7,52
	L4	6,94	774,55	40,62	4,61	750,56	27,63
	L5	12,95	844,10	19,74	13,89	842,26	20,22
w _∞ =		0,00			0,00		
		n° dat.=584 Σdif=4,13 r=0,999995			n° dat.=583 Σdif=5,6 r=0,999993		
		PURS_aire20(10,582mg)			PURS_aire20_Bis(10,533mg)		
10	L1	42,65	610,98	14,26	42,55	616,13	14,14
	L2	32,88	652,11	18,49	32,59	652,94	16,92
	L3	2,01	687,22	4,26	2,73	690,21	3,85
	L4	7,75	785,45	32,69	7,37	719,71	56,84
	L5	13,94	843,67	19,46	14,35	837,08	21,44
w _∞ =		0,00			0,00		
		n° dat.=584 Σdif=4,39 r=0,999994			n° dat.=584 Σdif=3,54 r=0,999996		
		PURS_aire20_maxi(14,575mg)			PURS_aire20_maxi_2(14,593mg)		
14	L1	58,87	623,24	15,76	60,03	624,11	16,16
	L2	7,59	655,31	6,19	5,24	659,23	3,89
	L3	7,87	684,83	7,99	7,77	687,09	7,29
	L4	8,52	722,53	48,35	7,88	701,65	40,86
	L5	16,69	841,69	22,88	18,59	836,63	23,73
w _∞ =		0,00			0,00		
		n° dat.=584 Σdif=4,3 r=0,999995			n° dat.=584 Σdif=4,74 r=0,999994		

Tabla 46 resultados ajustes logísticas PUR-POLIÉTER serie variación masa, a 5 °C/min, equipo TA2950

w/mg	Logí.	w_i / %	c_i / K	d_i / K	w_i / %	c_i / K	d_i / K
PURE_aire5_mini(3,955mg)				PURE_aire5_mini2(3,871mg)			
4	L1	6,64	566,31	6,64	7,06	563,70	6,73
	L2	38,07	589,48	6,79	35,27	587,07	7,68
	L3	4,50	642,00	13,23	2,27	637,01	4,47
	L4	18,22	689,05	11,93	20,97	682,16	17,31
	L5	27,08	792,94	16,07	28,82	799,54	17,16
$w_{\infty} =$		5,97			5,84		
n°dat.=3448 $\Sigma dif=237,08$ $r=0,999945$				n°dat.=3453 $\Sigma dif=131,53$ $r=0,999967$			
PURE_aire5_peq(6,181mg)				PURE_aire5_peq2(5,788mg)			
6	L1	24,07	579,79	8,74	42,96	586,68	9,30
	L2	20,06	591,25	5,34	2,97	591,22	3,04
	L3	1,86	629,03	2,98	2,26	640,53	3,37
	L4	22,90	682,78	16,22	20,33	682,63	13,93
	L5	27,27	801,54	16,84	27,45	796,43	17,44
$w_{\infty} =$		3,85			4,15		
n°dat.=3452 $\Sigma dif=66,45$ $r=0,999985$				n°dat.=3451 $\Sigma dif=94,57$ $r=0,999978$			
PURE_aire5(10,166mg)				PURE_aire5_2(11,207mg)			
10	L1	24,65	582,75	9,17	29,23	585,96	10,13
	L2	20,73	592,39	4,54	15,81	590,25	5,42
	L3	3,66	628,38	7,65	4,16	645,17	8,45
	L4	20,14	681,99	14,18	18,69	681,77	14,03
	L5	27,76	794,21	16,84	30,34	797,90	18,00
$w_{\infty} =$		2,91			2,07		
n°dat.=3040 $\Sigma dif=40,84$ $r=0,99999$				n°dat.=2882 $\Sigma dif=36,26$ $r=0,99999$			
PURE_aire5_maxi(13,313mg)				PURE_aire5_maxi2(13,824mg)			
14	L1	27,43	580,91	10,04	8,80	575,39	12,45
	L2	16,56	591,72	4,94	35,88	588,73	6,61
	L3	1,53	627,99	4,83	2,18	627,99	3,18
	L4	23,04	680,81	14,80	21,63	678,10	14,72
	L5	28,78	794,59	17,43	30,59	796,33	17,45
$w_{\infty} =$		2,26			2,07		
n°dat.=3451 $\Sigma dif=62,69$ $r=0,999986$				n°dat.=3454 $\Sigma dif=50,02$ $r=0,999989$			

Tabla 47 Resultados ajustes logísticas PUR-poliéter serie variación masa, a 20 °C/min, equipo TA2950.

w/mg	Logí.	w _i / %	c _i / K	d _i / K	w _i / %	c _i / K	d _i / K
4		PURE_aire20_mini(4,068)			PURE_aire20_mini2(3,884)		
	L1	38,08	605,12	10,15	12,57	588,25	7,76
	L2	18,50	614,21	4,98	45,38	609,97	7,63
	L3	14,90	688,08	21,08	16,12	694,22	18,59
	L4	4,32	698,91	6,38	1,91	698,85	6,00
	L5	22,17	850,20	25,41	19,12	841,24	20,22
	w _∞ =	2,73			5,50		
		n° dat.=893 Σdif=70,88 r=0,999937			n° dat.=894 Σdif=47,89 r=0,999958		
		PURE_aire20_peq(6,691)			PURE_aire20_peq2(6,149)		
	L1	14,93	590,96	8,01	14,42	596,20	9,00
6	L2	44,70	612,56	7,15	43,54	613,96	6,68
	L3	1,61	654,57	5,53	1,02	652,36	3,19
	L4	14,99	698,09	13,44	17,54	696,12	14,69
	L5	22,15	840,58	22,30	23,71	852,53	21,01
	w _∞ =	2,07			0,00		
		n° dat.=892 Σdif=22,23 r=0,999981			n° dat.=893 Σdif=18,27 r=0,999984		
		PURE_aire20(9,780)			PURE_aire20_bis(11,207)		
	L1	25,18	599,29	8,63	26,19	596,80	9,86
	L2	29,47	613,52	5,41	28,87	613,05	5,75
	L3	12,05	668,68	36,83	11,05	684,42	32,85
10	L4	10,77	695,38	11,77	10,55	694,60	10,91
	L5	19,67	836,40	19,35	20,94	841,49	19,04
	w _∞ =	2,79			2,43		
		n° dat.=893 Σdif=9,78 r=0,999992			n° dat.=894 Σdif=6,56 r=0,999994		
		PURE_aire20_maxi(13,514)			PURE_aire20_maxi2(13,824)		
	L1	18,99	596,18	8,88	19,75	598,51	9,81
	L2	33,05	613,61	6,00	33,54	614,08	5,79
	L3	13,50	674,08	39,72	13,38	665,19	36,64
	L4	10,57	698,61	9,36	9,17	696,59	8,94
	L5	20,77	838,03	17,77	21,75	838,11	19,06
	w _∞ =	3,02			2,40		
14		n° dat.=892 Σdif=11,14 r=0,99999			n° dat.=894 Σdif=9,09 r=0,999992		

Series crisol de Aluminio

Tabla 48 Ajustes ecuaciones logísticas, PUR-poliéster, en aire, serie: crisol (platino o aluminio), equipo TA2950

Crisol Logí.	w_i / %	c_i / K	d_i / K	w_i / %	c_i / K	d_i / K
	PURS_Aire10_peq			PURS_Aire10_peq2		
L1	19,02	606,70	9,78	16,77	604,52	10,70
L2	51,84	623,83	19,07	51,04	623,08	18,43
L3	7,72	676,69	7,64	9,04	676,10	8,11
Pt L4	2,60	731,41	17,37	5,10	723,65	33,68
L5	18,33	820,87	20,61	17,56	819,39	20,12
$w_{\infty} =$	0,00			0,00		
n° dat.=1176 Σ dif=2,97 r=0,999998				n° dat.=1175 Σ dif=5,67 r=0,999996		
	PURS_Aire_Al_10			PURS_Aire_Al_10_bis		
L1	43,67	609,26	14,16	20,79	609,47	9,94
L2	23,20	636,36	15,31	50,75	627,69	19,06
L3	9,77	677,07	7,53	5,95	678,16	6,19
Al L4	1,43	727,30	13,15	19,42	816,46	27,49
L5	20,34	821,77	23,18	1,21	821,03	7,96
$w_{\infty} =$	1,99			2,26		
n° dat.=1166 Σ dif=1,14 r=0,999999				n° dat.=1167 Σ dif=3,25 r=0,999998		

Tabla 49 Ajustes ecuaciones logísticas PUR-poliéster, serie: crisol (platino o aluminio), equipo TA2950 aire

Crisol Logí.	w_i / %	c_i / K	d_i / K	w_i / %	c_i / K	d_i / K
	PURE_Aire10_peq			PURE_Aire10_peq2		
L1	28,54	595,04	10,58	40,35	597,28	8,81
L2	22,95	602,86	5,50	8,57	602,80	4,47
L3	17,33	678,48	18,73	20,83	679,57	32,43
Pt L4	4,11	697,56	7,61	5,67	690,66	6,62
L5	24,32	827,29	18,66	19,68	820,28	14,67
$w_{\infty} =$	3,16			5,22		
n° dat.=1172 Σ dif=10,05 r=0,999992				n° dat.=1175 Σ dif=19,18 r=0,999986		
	PURE_Aire_Al_10			PURE_Aire_Al_10_bis		
L1	16,10	592,81	6,72	31,73	597,06	10,04
L2	24,60	606,43	4,70	19,63	607,27	5,09
L3	13,47	606,50	18,92	2,60	639,57	2,93
Al L4	18,40	685,06	16,40	18,17	685,26	15,66
L5	22,76	813,90	16,66	23,08	814,67	18,93
$w_{\infty} =$	4,04			4,89		
n° dat.=1175 Σ dif=12,87 r=0,999999				n° dat.=1168 Σ dif=4,07 r=0,999997		

Nota: los ensayos en el crisol de aluminio se comparan con el realizado en crisol de platino a 10 °C/min de la serie de velocidades (Tablas 40 y 41)

Serie velocidad de calentamiento(β) en K/min, equipo STA 1500 corriente de aire.

Tabla 50 Parámetros de los ajustes a funciones logísticas para el PUR-poliéster en aire STA1500

β	Logí.	w_i / %	c_i / K	d_i / K	w_i / %	c_i / K	d_i / K
2	PURS_02_aire_Rh				PURS_02_aire_Rh2		
	L1	37,34	594,58	9,35	35,63	593,71	10,14
	L2	22,92	622,74	23,02	19,94	609,86	18,98
	L3	7,37	651,19	6,53	10,49	651,67	7,98
	L4	14,35	740,69	25,68	20,95	750,38	28,20
	L5	17,21	773,42	13,53	12,81	777,59	10,10
w_∞ =	0,746		$5,36 \cdot 10^{-04}$				
n° dat.=5179		Σ dif=72,229	r=0,999989	n° dat.=5581		Σ dif=176,294	r=0,999976
5	PURS_05_aire_Rh2				PURS_05_aire_Rh3		
	L1	36,60	609,38	12,01	36,78	608,63	12,43
	L2	21,81	625,82	17,32	22,77	628,87	16,51
	L3	10,19	669,68	8,65	10,26	669,16	8,78
	L4	18,28	779,46	33,74	16,49	772,58	31,67
	L5	13,09	808,03	12,55	13,73	804,89	12,75
w_∞ =	$1,26 \cdot 10^{-04}$		$2,64 \cdot 10^{-06}$				
n° dat.=3993		Σ dif=37,465	r=0,999992	n° dat.=4008		Σ dif=27,95	r=0,999994
10	PURS_10_aire_Rh2				PURS_10_aire_Rh3		
	L1	14,30	608,71	9,55	14,46	606,97	10,07
	L2	47,41	635,56	15,55	48,08	635,44	15,85
	L3	9,02	685,48	7,89	7,77	686,35	7,20
	L4	18,48	782,64	70,09	18,21	819,05	73,45
	L5	11,51	822,81	15,41	12,17	821,65	13,80
w_∞ =	$1,10 \cdot 10^{-04}$		$1,32 \cdot 10^{-03}$				
n° dat.=1957		Σ dif=5,917	r=0,999998	n° dat.=1939		Σ dif=5,309	r=0,999998
15	PURS_15_aire_Rh				PURS_15_aire_Rh2		
	L1	29,48	629,00	13,61	25,17	619,81	12,86
	L2	36,57	649,12	17,57	41,70	649,99	16,04
	L3	10,18	690,60	8,60	9,42	694,60	8,68
	L4	1,92	753,74	10,97	1,26	750,27	8,78
	L5	21,93	839,95	17,01	22,24	841,44	27,11
w_∞ =	$1,04 \cdot 10^{-04}$		0,640				
n° dat.=657		Σ dif=4,008	r=0,999995	n° dat.=1279		Σ dif=4,494	r=0,999997
20	PURS_20_aire_Rh4				PURS_20_aire_Rh2		
	L1	43,48	634,54	15,35	42,02	630,26	13,46
	L2	26,30	667,18	14,57	19,12	661,04	9,67
	L3	6,07	703,16	6,62	19,71	703,64	9,21
	L4	1,72	746,11	13,18	3,03	748,20	9,43
	L5	22,46	862,72	30,49	16,11	864,36	27,09
w_∞ =	0,350		0,268				
n° dat.=934		Σ dif=1,985	r=0,999998	n° dat.=944		Σ dif=3,221	r=0,999997
25	PURS_25_aire_Rh						
	L1	44,71	635,36	14,84			
	L2	7,45	661,71	7,63			
	L3	21,01	697,93	7,88			
	L4	6,31	711,20	2,53			
	L5	20,95	861,39	38,39			
w_∞ =	$3,10 \cdot 10^{-03}$						
n° dat.=382		Σ dif=3,03232	r=0,999994				

Poliéter uretano equipo STA 1500, aire
 Tabla 51 ajustes ecuaciones logísticas PUR-poliéter serie variación velocidad de calentamiento, equipo STA1500

β	Logí.	w_i / %	c_i / K	d_i / K	w_i / %	c_i / K	d_i / K
1		polieter_01_aire_Rh1(17mg)			polieter_01_aire_Rh2(7mg)		
	L1	14,80	571,33	16,24	18,11	564,95	15,12
	L2	22,22	567,58	5,22	18,65	568,91	5,08
	L3	27,75	666,65	15,37	24,98	656,78	15,25
	L4	26,53	750,46	9,54	34,62	743,71	14,56
	L5	7,87	776,74	16,97	3,46	791,44	19,91
	$w_{\infty} =$	0,02			0,24		
		n°dat.=4346	Σdif=76,17	r=0,999985	n°dat.=5996	Σdif=114,14	r=0,999985
2		polieter_02_aire_Rh2(13mg)			polieter_02_aire_Rh3(13mg)		
	L1	20,76	578,17	12,77	19,88	575,37	13,37
	L2	18,56	582,83	4,46	17,74	579,71	4,92
	L3	25,93	672,02	16,09	26,84	669,75	17,15
	L4	16,59	773,54	10,77	17,20	777,66	8,36
	L5	17,52	782,01	20,25	18,19	780,73	19,50
	$w_{\infty} =$	0,74		12,77	0,00		
		n°dat.=16549	Σdif=133,85	r=0,999994	n°dat.=15409	Σdif=287,16	r=0,999986
5		polieter_05_aire_Rh1(8mg)			polieter_05_aire_Rh2(6mg)		
	L1	28,89	592,54	10,99	23,16	592,62	13,15
	L2	14,96	598,32	4,59	22,00	597,09	5,90
	L3	23,01	685,41	13,38	20,76	688,37	13,96
	L4	17,73	798,53	11,74	18,20	803,00	10,08
	L5	15,77	803,54	28,28	16,52	808,44	48,50
	$w_{\infty} =$	0,00			0,00		
		n°dat.=6361	Σdif=88,88	r=0,999989	n°dat.=2923	Σdif=62,01	r=0,999979
10		polieter_10_aire_Rh1(8mg)			polieter_10_aire_Rh2(8mg)		
	L1	3,62	603,16	36,38	11,88	604,51	17,28
	L2	46,57	607,58	9,20	36,02	609,99	7,19
	L3	19,89	693,19	15,43	25,99	699,38	16,32
	L4	23,37	822,83	19,15	1,04	772,64	5,63
	L5	5,19	823,88	6,96	16,71	829,13	11,77
	$w_{\infty} =$	1,63			8,60		
		n°dat.=3157	Σdif=34,55	r=0,999991	n°dat.=1440	Σdif=27,48	r=0,99998
15		polieter_15_aire_Rh1(11mg)			polieter_15_aire_Rh2(14mg)		
	L1	1,23	595,67	105,63	36,41	618,32	9,94
	L2	29,45	612,35	9,49	8,10	629,35	3,67
	L3	13,92	625,90	5,16	19,39	702,95	18,30
	L4	31,17	689,43	20,75	7,29	724,90	4,34
	L5	25,23	855,92	16,22	29,11	900,73	91,00
	$w_{\infty} =$	0,00			0,00		
		n°dat.=3157	Σdif=34,55	r=0,999991	n°dat.=945	Σdif=4,07	r=0,999996
20		polieter_20_aire_Rh1(7mg)			polieter_20_aire_Rh2(10mg)		
	L1	37,14	620,63	11,39	14,68	611,06	13,47
	L2	10,31	632,28	5,14	31,98	628,73	8,82
	L3	7,85	668,63	10,42	5,56	654,60	2,36
	L4	13,22	712,30	11,15	24,61	708,11	17,48
	L5	31,96	928,99	78,39	23,65	866,63	24,55
	$w_{\infty} =$	0,01			0,00		
		n°dat.=714	Σdif=2,22	r=0,999997	n°dat.=1533	Σdif=28,32	r=0,999985

Continúa de la página anterior

β	Logí.	$w_i / \%$	c_i / K	d_i / K	$w_i / \%$	c_i / K	d_i / K
		polieter_25_aire_Rh1(10mg)			polieter_25_aire_Rh2(8mg)		
	L1	39,82	626,73	11,48	21,88	620,40	11,21
	L2	14,91	634,50	6,88	24,81	636,12	8,18
25	L3	8,29	694,37	9,50	7,71	664,58	34,06
	L4	6,37	718,97	7,00	24,36	721,05	15,21
	L5	31,21	911,58	81,10	21,65	850,30	11,45
	$w_\infty =$	0,00			0,00		
		n°dat.=563	$\Sigma dif=3,58$	$r=0,999994$	n°dat.=1153	$\Sigma dif=10,5$	$r=0,999991$

10.3.2 Serie en el equipo STA 1500 en argón.

Tabla 52 Ajustes ec. logísticas PUR-poliéster serie velocidad calentamiento, equipo STA1500, Ar

β	Logí.	w_i / %	c_i / K	d_i / K	w_i / %	c_i / K	d_i / K
	PURS_02_Ar_Rh						
	L1	42,38	580,31	11,34			
	L2	12,15	584,61	5,86			
	L3	16,41	637,03	8,70			
	L4	6,67	652,40	5,11			
	L5	14,36	666,14	37,14			
	$w_{\infty} =$	7,08					
	n° dat.=2563 $\Sigma dif=15,28$ $r=0,999996$						
	PURS_05_Ar_Rh				PURS_05_Ar_Rh2		
	L1	12,59	603,67	6,85	21,23	587,28	10,27
	L2	41,75	606,66	15,27	31,35	611,68	7,33
	L3	7,44	614,89	3,26	14,90	651,31	7,64
	L4	27,74	662,05	9,45	11,12	666,90	6,60
	L5	3,40	727,57	16,91	12,64	671,09	32,97
	$w_{\infty} =$	6,28			8,14		
	n° dat.=2024 $\Sigma dif=6,16$ $r=0,999998$				n° dat.=4006 $\Sigma dif=9,98$ $r=0,999998$		
	PURS_10_Ar_Rh				PURS_10_Ar_Rh2		
	L1	16,42	599,72	13,75	23,42	594,01	9,98
	L2	46,13	632,01	11,97	30,76	621,61	9,54
	L3	2,43	667,13	3,90	16,50	656,90	10,90
	L4	24,42	681,89	8,76	17,41	678,69	7,44
	L5	3,66	737,30	15,29	4,41	727,70	20,05
	$w_{\infty} =$	5,69			6,95		
	n° dat.=1003 $\Sigma dif=6,58$ $r=0,999996$				n° dat.=1955 $\Sigma dif=6,5$ $r=0,999998$		
	PURS_15_Ar_Rh				PURS_15_Ar_Rh2		
	L1	16,49	604,26	13,31	1,77	585,13	5,63
	L2	41,25	638,36	9,93	53,21	632,33	16,00
	L3	29,75	685,21	11,48	7,02	638,60	6,68
	L4	2,94	696,44	5,48	26,97	685,46	9,89
	L5	3,08	751,25	12,40	3,70	747,87	17,73
	$w_{\infty} =$	5,82			6,87		
	n° dat.=323 $\Sigma dif=1,22$ $r=0,999998$				n° dat.=1238 $\Sigma dif=1,65$ $r=0,999999$		
	PURS_20_Ar_Rh				PURS_20_Ar_Rh2		
	L1	4,40	596,01	8,26	12,37	604,76	12,72
	L2	54,95	637,44	15,70	33,18	637,23	10,47
	L3	1,97	643,18	3,46	23,25	668,03	13,55
	L4	29,04	694,31	9,34	18,94	696,45	8,26
	L5	4,46	742,16	36,54	5,84	751,23	20,23
	$w_{\infty} =$	5,11			5,86		
	n° dat.=323 $\Sigma dif=1,22$ $r=0,999998$				n° dat.=899 $\Sigma dif=2,56$ $r=0,999998$		
	PURS_25_Ar_Rh				PURS_25_Ar_Rh2		
	L1	26,40	623,61	14,44	5,17	601,22	7,89
	L2	7,39	645,06	5,75	57,02	643,06	16,58
	L3	32,95	665,07	13,40	2,64	647,70	4,20
	L4	23,50	699,43	9,51	26,72	698,25	8,50
	L5	3,63	759,47	14,69	3,23	751,97	19,97
	$w_{\infty} =$	5,93			4,70		
	n° dat.=355 $\Sigma dif=1,39$ $r=0,999998$				n° dat.=816 $\Sigma dif=3,1$ $r=0,999998$		

Poliéter uretano equipo STA 1500, serie argón

Tabla 53 Ajustes ec. logísticas PUR-poliéter, serie velocidad calentamiento, equipo STA1500, Ar

β	Logí.	w_i / %	c_i / K	d_i / K	w_i / %	c_i / K	d_i / K
2	PURE_02_Ar_Rh				PURE_02_Ar_Rh2		
	L1	14,64	546,82	5,72	21,24	565,44	7,43
	L2	8,73	557,91	2,08	9,28	575,43	3,50
	L3	33,43	574,37	10,31	19,94	594,82	6,93
	L4	30,77	641,28	10,31	22,13	650,73	33,52
	L5	4,28	704,26	23,34	17,76	665,21	9,87
	$w_{\infty} =$	7,21			9,03		
		n° dat.=2557	Σdif=14,59	r=0,999996	n° dat.=2566	Σdif=9,89	r=0,999997
5	PURE_05_Ar_Rh						
	L1	10,22	577,46	9,43			
	L2	40,29	603,29	9,28			
	L3	4,55	627,49	4,89			
	L4	23,42	685,61	19,79			
	L5	14,72	686,26	7,95			
	$w_{\infty} =$	5,22					
		n° dat.=2026	Σdif=13,66	r=0,999995			
10	PURE_10_Ar_Rh2				PURE_10_Ar_Rh3		
	L1	12,99	593,67	10,28	20,92	593,36	9,05
	L2	28,12	614,28	8,40	14,59	608,44	5,36
	L3	11,96	636,43	4,80	20,85	633,66	10,27
	L4	19,55	683,68	30,85	23,62	694,98	10,54
	L5	21,31	694,63	10,13	11,70	715,30	43,04
	$w_{\infty} =$	5,39			7,25		
		n° dat.=1950	Σdif=3,75	r=0,999999	n° dat.=1926	Σdif=4,16	r=0,999998
15	PURE_15_Ar_Rh				PURE_15_Ar_Rh2		
	L1	15,60	598,47	10,28	3,57	585,48	7,58
	L2	10,81	613,80	6,03	40,66	620,64	12,58
	L3	31,42	643,01	11,10	12,90	650,49	5,92
	L4	27,27	706,48	10,00	31,65	705,28	11,33
	L5	7,95	747,43	20,01	3,37	757,12	15,73
	$w_{\infty} =$	6,14			7,06		
		n° dat.=345	Σdif=,85	r=0,999998	n° dat.=1271	Σdif=2,89	r=0,999998
20	PURE_20_Ar_Rh				PURE_20_Ar_Rh2		
	L1	7,59	596,05	7,26	11,66	603,02	11,10
	L2	22,62	623,45	9,51	39,74	630,66	11,40
	L3	22,44	659,91	8,90	7,20	654,31	5,46
	L4	25,32	719,17	10,36	26,95	707,70	10,88
	L5	18,73	738,88	49,74	9,39	722,85	22,19
	$w_{\infty} =$	3,01			4,02		
		n° dat.=345	Σdif=,85	r=0,999998	n° dat.=927	Σdif=1,98	r=0,999999
25	PURE_25_Ar_Rh				PURE_25_Ar_Rh2		
	L1	9,44	597,34	8,25	9,72	595,70	8,29
	L2	20,86	624,09	9,06	18,28	617,50	7,72
	L3	23,19	659,73	9,06	25,06	652,74	10,26
	L4	24,32	719,04	10,09	21,06	710,92	30,52
	L5	17,53	736,48	41,07	18,91	717,46	9,42
	$w_{\infty} =$	4,17			6,45		
		n° dat.=355	Σdif=,47	r=0,999999	n° dat.=694	Σdif=1,64	r=0,999998

10.4 Runge-Kutta:

Resultados de los ajustes entre 200 °C y 550 °C

En las siguientes tablas:

z: valores de los factores de conversión de cada etapa.

r: coeficientes de correlación entre los datos experimentales y los ajustes por el método de Runge Kutta.

β : velocidades de calentamiento en °C/min \equiv K/min.

A: factor pre-exponencial en s⁻¹,

Ea: energía de activación en kJ/mol de la ecuación de Arrhenius y

n: orden de reacción de cada etapa, admitiendo el modelo orden de reacción para las tres reacciones consecutivas.

Tabla 54 Ajustes por el método de Runge Kutta al PUR-poliéster en aire equipo TA2950

β	etapa 1: $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + G1_{(g)}$				etapa 2: $B_{(s)} \rightarrow C_{(s)} + G2_{(g)}$				etapa 3: $C_{(s)} \rightarrow D_{(s)} + G3_{(g)}$			
	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z
2	$8,49 \cdot 10^{11}$	162	0,83	0,566	$1,42 \cdot 10^8$	146	1,58	0,512	$7,99 \cdot 10^9$	192	1,14	0,021
2	$1,09 \cdot 10^{11}$	148	0,64	0,626	$3,29 \cdot 10^8$	71	1,18	0,450	$2,69 \cdot 10^{11}$	217	1,35	0,012
5	$1,67 \cdot 10^{12}$	167	0,94	0,549	$1,06 \cdot 10^6$	114	1,30	0,426	$4,62 \cdot 10^8$	172	0,92	0,057
5	$3,81 \cdot 10^{12}$	171	0,91	0,545	$5,97 \cdot 10^5$	108	1,21	0,441	$3,10 \cdot 10^7$	153	0,82	0,043
10	$2,02 \cdot 10^{12}$	166	0,95	0,631	$3,14 \cdot 10^2$	57	0,84	0,326	$5,04 \cdot 10^6$	138	0,70	0,087
10	$9,59 \cdot 10^{11}$	167	1,14	0,603	$3,78 \cdot 10^3$	71	0,85	0,346	$5,86 \cdot 10^6$	139	0,73	0,085
15	$2,88 \cdot 10^{12}$	173	1,23	0,604	$2,50 \cdot 10^3$	69	0,96	0,294	$3,39 \cdot 10^6$	131	0,58	0,130
15	$6,66 \cdot 10^{10}$	151	1,06	0,645	$6,83 \cdot 10^2$	59	0,77	0,310	$2,42 \cdot 10^5$	111	0,39	0,138
20	$7,35 \cdot 10^{10}$	186	2,56	0,351	$8,10 \cdot 10^1$	40	0,32	0,493	$6,90 \cdot 10^7$	152	0,65	0,187
20	$4,68 \cdot 10^{10}$	185	2,61	0,364	$8,11 \cdot 10^1$	40	0,36	0,431	$1,20 \cdot 10^8$	155	0,55	0,200
25	$1,08 \cdot 10^{13}$	178	1,27	0,678	$3,33 \cdot 10^3$	69	1,04	0,250	$1,42 \cdot 10^6$	132	0,93	0,000
25	$8,22 \cdot 10^{12}$	173	1,12	0,695	$1,37 \cdot 10^4$	78	1,13	0,229	$3,45 \cdot 10^6$	136	0,83	0,069

Tabla 55 Ajustes por el método de Runge Kutta al PUR-poliéster en aire equipo TA2950

β	etapa 1: $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + G1_{(g)}$				etapa 2: $B_{(s)} \rightarrow C_{(s)} + G2_{(g)}$				etapa 3: $C_{(s)} \rightarrow D_{(s)} + G3_{(g)}$			
	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z
2	$1,09 \cdot 10^{20}$	251	1,14	0,618	$3,49 \cdot 10^5$	105	0,78	0,588	$5,08 \cdot 10^{15}$	293	1,99	0,110
2	$1,05 \cdot 10^{18}$	234	1,42	0,624	$4,22 \cdot 10^6$	122	0,95	0,619	$5,98 \cdot 10^{15}$	291	1,87	0,086
5	$1,92 \cdot 10^{20}$	261	1,38	0,564	$3,13 \cdot 10^6$	115	0,81	0,569	$6,17 \cdot 10^{12}$	247	1,66	0,130
5	$2,99 \cdot 10^{20}$	260	1,22	0,567	$6,23 \cdot 10^6$	122	0,95	0,562	$8,26 \cdot 10^{12}$	248	1,54	0,128
10	$2,67 \cdot 10^{22}$	291	1,57	0,481	$3,14 \cdot 10^{10}$	181	1,67	0,552	$2,47 \cdot 10^{14}$	266	1,29	0,223
10	$3,28 \cdot 10^{20}$	262	1,19	0,501	$7,82 \cdot 10^6$	118	0,84	0,560	$9,90 \cdot 10^{10}$	208	0,91	0,212
15	$1,13 \cdot 10^{21}$	269	1,20	0,466	$3,24 \cdot 10^9$	162	1,42	0,544	$3,71 \cdot 10^{14}$	266	1,07	0,293
15	$2,63 \cdot 10^{20}$	264	1,32	0,444	$1,38 \cdot 10^8$	140	1,22	0,560	$1,25 \cdot 10^{12}$	230	1,24	0,213
20	$1,84 \cdot 10^{21}$	273	1,25	0,427	$2,93 \cdot 10^{11}$	187	1,47	0,556	$1,22 \cdot 10^{12}$	216	0,52	0,394
20	$3,65 \cdot 10^{18}$	241	1,22	0,414	$9,42 \cdot 10^9$	163	1,21	0,580	$7,51 \cdot 10^{11}$	222	1,07	0,287
25	$3,95 \cdot 10^{17}$	227	1,13	0,405	$2,94 \cdot 10^9$	155	1,23	0,568	$1,65 \cdot 10^{11}$	205	0,76	0,363
25	$1,04 \cdot 10^{17}$	221	1,12	0,396	$1,45 \cdot 10^{11}$	179	1,30	0,567	$3,87 \cdot 10^{11}$	212	0,81	0,340

Tabla 56 Resultados método de Runge Kutta al PUR-poliéster en aire equipo STA 1500

β	etapa 1: $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + G1_{(g)}$				etapa 2: $B_{(s)} \rightarrow C_{(s)} + G2_{(g)}$				etapa 3: $C_{(s)} \rightarrow D_{(s)} + G3_{(g)}$			
	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z
2	$3,76 \cdot 10^{14}$	200	1,18	0,543	$1,49 \cdot 10^{15}$	240	1,96	0,576	$1,31 \cdot 10^9$	183	1,26	0,025
2	$3,91 \cdot 10^{15}$	213	1,21	0,548	$6,47 \cdot 10^{14}$	234	1,88	0,578	$6,08 \cdot 10^7$	159	1,02	0,053
5	$1,51 \cdot 10^{12}$	209	2,72	0,371	$2,78 \cdot 10^6$	104	0,38	0,734	$4,81 \cdot 10^8$	175	1,14	0,000
10	$3,75 \cdot 10^{13}$	188	1,11	0,587	$3,21 \cdot 10^5$	101	1,09	0,439	$8,69 \cdot 10^6$	138	0,43	0,009
10	$1,07 \cdot 10^{12}$	209	2,79	0,350	$2,95 \cdot 10^6$	102	0,34	0,651	$2,00 \cdot 10^8$	176	1,41	0,000
15	$1,34 \cdot 10^{12}$	209	2,71	0,358	$4,33 \cdot 10^6$	104	0,46	0,621	$1,27 \cdot 10^8$	175	1,47	0,001
20	$2,88 \cdot 10^{12}$	186	1,54	0,495	$2,38 \cdot 10^9$	139	0,50	0,504	$6,12 \cdot 10^9$	201	3,00	0,521
20	$2,47 \cdot 10^{11}$	201	2,68	0,400	$1,13 \cdot 10^3$	54	0,34	0,517	$2,86 \cdot 10^{11}$	227	1,46	0,127
25	$4,79 \cdot 10^{14}$	210	1,56	0,675	$3,10 \cdot 10^5$	95	0,98	0,304	$5,00 \cdot 10^7$	176	2,22	0,473
25	$1,09 \cdot 10^{14}$	218	2,15	0,466	$1,31 \cdot 10^9$	153	1,42	0,406	$7,02 \cdot 10^8$	183	1,19	0,000

Tabla 57 Resultados método Runge Kutta PUR-poliéster en aire, equipo STA 1500

β	etapa 1: $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + G1_{(g)}$				etapa 2: $B_{(s)} \rightarrow C_{(s)} + G2_{(g)}$				etapa 3: $C_{(s)} \rightarrow D_{(s)} + G3_{(g)}$			
	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z	A	Ea	n	Z
2	$7,13 \cdot 10^{20}$	267	1,47	0,644	$6,15 \cdot 10^6$	128	1,11	0,567	$2,16 \cdot 10^{21}$	377	1,81	0,042
2	$1,74 \cdot 10^{19}$	244	1,07	0,633	$8,21 \cdot 10^6$	121	0,74	0,601	$2,14 \cdot 10^9$	188	1,23	0,036
5	$3,43 \cdot 10^{21}$	278	1,36	0,579	$8,65 \cdot 10^{11}$	193	1,22	0,581	$3,15 \cdot 10^{12}$	242	1,58	0,038
5	$2,63 \cdot 10^{20}$	266	1,37	0,570	$3,50 \cdot 10^9$	163	1,18	0,569	$4,19 \cdot 10^{13}$	244	0,86	0,213
10	$7,65 \cdot 10^{19}$	260	1,31	0,536	$4,26 \cdot 10^7$	132	1,06	0,571	$1,65 \cdot 10^{13}$	252	1,44	0,087
10	$4,83 \cdot 10^{20}$	267	1,16	0,552	$8,42 \cdot 10^7$	140	1,18	0,484	$2,11 \cdot 10^{14}$	257	0,68	0,183
15	$1,76 \cdot 10^{21}$	284	1,58	0,555	$3,47 \cdot 10^6$	116	1,08	0,476	$1,88 \cdot 10^{12}$	237	1,17	0,131
15	$2,87 \cdot 10^{18}$	239	0,94	0,569	$1,01 \cdot 10^7$	119	0,80	0,497	$4,51 \cdot 10^4$	134	2,50	0,598
20	$4,00 \cdot 10^{17}$	223	0,74	0,633	$1,08 \cdot 10^{-1}$	56	3,00	0,514	$4,64 \cdot 10^{15}$	234	0,84	0,616
20	$2,60 \cdot 10^{15}$	225	1,81	0,439	$1,48 \cdot 10^{21}$	352	3,00	0,531	$4,67 \cdot 10^9$	175	0,23	0,441
25	$2,55 \cdot 10^{16}$	217	1,11	0,703	8,75	71	2,99	0,597	$1,13 \cdot 10^{16}$	256	1,58	0,434

Tabla 58 Ajustes por el método de Runge Kutta PUR-poliéster en Argón equipo STA 1500.

β	etapa 1: $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + G1_{(g)}$				etapa 2: $B_{(s)} \rightarrow C_{(s)} + G2_{(g)}$				etapa 3: $C_{(s)} \rightarrow D_{(s)} + G3_{(g)}$			
	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z
2	$6,41 \cdot 10^{15}$	205	0,99	0,52	$2,12 \cdot 10^{-1}$	48	2,13	0,793	$1,20 \cdot 10^8$	126	0,57	0,131
5	$2,84 \cdot 10^{13}$	175	0,61	0,545	$1,26 \cdot 10^{-1}$	30	1,55	0,782	$8,95 \cdot 10^7$	122	0,50	0,126
5	$5,41 \cdot 10^{12}$	170	0,78	0,504	$1,39 \cdot 10^{-1}$	36	1,92	0,999	$8,16 \cdot 10^7$	124	0,71	0,140
10	$3,32 \cdot 10^{10}$	146	0,80	0,561	$9,21 \cdot 10^{-1}$	34	1,30	0,806	$1,78 \cdot 10^7$	111	0,46	0,118
10	$6,69 \cdot 10^{20}$	296	2,66	0,656	$1,56 \cdot 10^{-3}$	0	1,41	0,965	$2,14 \cdot 10^{26}$	371	1,51	0,225
15	$1,30 \cdot 10^{11}$	154	0,83	0,527	$2,07 \cdot 10^{-1}$	23	1,30	1,000	$4,27 \cdot 10^7$	116	0,64	0,123
15	$2,99 \cdot 10^{10}$	143	0,66	0,556	1,82	35	1,27	0,789	$6,84 \cdot 10^6$	105	0,45	0,124
20	$4,97 \cdot 10^{21}$	291	2,00	0,822	$6,51 \cdot 10^{12}$	223	3,00	0,388	$1,40 \cdot 10^{16}$	234	0,79	0,167
20	$4,44 \cdot 10^{11}$	167	1,16	0,510	1,50	39	1,63	1,000	$4,84 \cdot 10^6$	101	0,40	0,092
25	$2,16 \cdot 10^{11}$	161	1,09	0,533	$1,08 \cdot 10^{-2}$	0	1,10	1,000	$4,98 \cdot 10^7$	115	0,48	0,080
25	$8,60 \cdot 10^5$	97	1,05	1,000	$2,76 \cdot 10^{-3}$	11	2,25	0,235	$4,07 \cdot 10^7$	113	0,16	0,054

Tabla 59 Resultados método Runge Kutta PUR-poliéster en Argón equipo STA 1500

β	etapa 1: $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + G1_{(g)}$				etapa 2: $B_{(s)} \rightarrow C_{(s)} + G2_{(g)}$				etapa 3: $C_{(s)} \rightarrow D_{(s)} + G3_{(g)}$			
	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z	A	Ea	n	z
2	$1,91 \cdot 10^{21}$	257	0,83	0,677	$1,20 \cdot 10^{34}$	455	3,00	0,603	$4,82 \cdot 10^{19}$	322	3,00	0,231
2	$1,20 \cdot 10^{23}$	265	0,66	0,681	$2,58 \cdot 10^{34}$	446	3,00	0,614	$3,70 \cdot 10^{22}$	346	3,00	0,184
5	$1,09 \cdot 10^{14}$	205	1,72	0,402	$3,13 \cdot 10^{23}$	370	2,63	0,133	$2,06 \cdot 10^{-9}$	144	0,05	0,100
10	$5,02 \cdot 10^{15}$	245	2,88	0,584	$6,01 \cdot 10^9$	131	0,44	0,607	$2,00 \cdot 10^{27}$	420	2,66	0,071
10	$2,35 \cdot 10^{15}$	205	1,09	0,573	$5,80 \cdot 10^{33}$	454	2,04	0,694	$4,03 \cdot 10^{23}$	378	3,00	0,140
10	$1,16 \cdot 10^{17}$	217	0,84	0,596	$7,85 \cdot 10^{35}$	489	2,52	0,681	$5,01 \cdot 10^{21}$	354	3,00	0,214
15	$4,16 \cdot 10^{10}$	179	2,23	0,336	$2,27 \cdot 10^9$	141	0,42	1,000	$3,30 \cdot 10^6$	145	3,00	0,153
15	$1,99 \cdot 10^{11}$	199	2,74	0,314	$1,34 \cdot 10^9$	139	0,43	1,000	$4,93 \cdot 10^6$	144	3,00	0,163
20	$5,23 \cdot 10^{12}$	195	1,88	0,359	$1,72 \cdot 10^{28}$	444	3,00	0,110	$2,77 \cdot 10^{-7}$	143	0,04	0,000
20	$4,79 \cdot 10^{14}$	241	3,00	0,387	$4,00 \cdot 10^9$	142	0,34	0,688	$4,00 \cdot 10^9$	188	2,91	0,152
25	$1,10 \cdot 10^{11}$	199	3,00	0,347	$3,43 \cdot 10^{14}$	230	1,37	0,201	$4,77 \cdot 10^{-5}$	182	0,20	0,000
25	$3,87 \cdot 10^9$	184	3,00	0,335	$1,65 \cdot 10^{13}$	212	1,33	0,178	$4,01 \cdot 10^{-8}$	145	3,00	0,000

10.5 Resultados de comparar las curvas obtenidas mediante el suavizados con ecuaciones logísticas con algunas de las ecuaciones cinéticas más habituales

En la sección 5.5 cada curva termogravimétrica se ha suavizados expresándola como suma de cinco funciones logísticas. En esta sección cada curva logística obtenidas mediante estos suavizados se han comparado con las ecuaciones de orden de reacción, ecuación de Johnson-Mehl-Avrami y Sestak-Berggren.

El ajuste se ha realizado en el intervalo de temperaturas, (T_i y T_f), que corresponden a $\alpha=0,10$ y $\alpha=0,90$, son una referencia del intervalo en que ocurre esa etapa de la degradación.

El modelo orden de reacción que figura en las tablas fue calculado por ajuste de regresión lineal múltiple, también se ha comprobado por el método de Freeman y Carroll, pero estos últimos no se presentan en las tablas, para facilitar la legibilidad y son básicamente similares a los obtenidos por el método de regresión lineal múltiple.

Ecuación orden de reacción:	$d\alpha /dt = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \cdot (1-\alpha)^n$
Ecuación de Johnson-Mehl-Avrami:	$d\alpha /dt = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \cdot (1-\alpha)^n \cdot \ln(1-\alpha)^m$
Ecuación de Sestak-Berggren:	$d\alpha /dt = A \cdot e^{(-E/RT)} \cdot (1-\alpha)^n \cdot \ln(1-\alpha)^m \cdot \alpha^p.$

Se incluye además la ecuación de difusión en dos dimensiones, como dato se dan la Energía de activación, y se compara el exponente que debía ser 1, con el resultado obtenido.

Unidades:

Energía de Activación	E_a	kJ/mol,
Factor de frecuencia, (Ln)	$\ln(A)$	A en s^{-1} .
Intervalo del ajuste	T_i y T_f	°C

Tabla 60 Resultados de comparar las curvas logísticas con las ecuaciones cinéticas más habituales: PUR poliéster en aire, en el intervalo de 200 a 550 °C, equipo STA 1500.

PURS_aire_Rh		Orden reacción Johnson-Mehl-Avrami						Sestak-Berggren						dif.2 dim.			
β	w_i	T_i	T_f	Ea	n	Ln A	Ea	n	m	Ln A	Ea	n	m	p	Ln A	Ea	n=1
02_aire_Rh	37,34	301	342	293	1,86	53,5	278	1,84	0,05	50,6	0	1,32	1,02	0,30	-5,6	-787	-3,5
	22,92	299	400	119	1,71	16,3	89	1,62	0,24	10,5	-180	0,72	2,56	0,82	-40,9	-455	-4,6
	7,37	364	392	516	1,91	89,9	508	1,90	0,02	88,4	0	1,32	1,02	0,30	-5,2	-1267	-3,3
	14,35	410	515	140	1,40	15,8	139	1,40	0,01	15,6	-248	0,69	2,70	0,87	-46,5	-776	-6,0
	17,21	470	527	318	1,60	43,3	440	1,74	0,35	62,2	-719	0,33	3,16	0,74	-117,5	-1088	-4,1
02_aire_Rh2	35,63	298	343	267	1,85	48,4	251	1,82	0,06	45,0	0	1,32	1,02	0,30	-5,7	-736	-3,6
	19,94	295	378	142	1,75	21,5	113	1,67	0,19	15,8	-171	0,80	2,25	0,71	-39,8	-491	-4,3
	10,49	361	396	419	1,89	71,7	410	1,88	0,02	70,0	0	1,32	1,02	0,30	-5,4	-1063	-3,4
	20,95	413	524	124	1,22	12,7	-348	0,73	3,39	-62,4	-225	0,73	2,68	0,90	-42,5	-1047	-8,4
	12,81	482	526	457	1,78	64,8	1037	2,38	1,20	154,5	0	1,26	1,03	0,44	-5,6	-1270	-3,6
05_aire_Rh2	36,60	310	363	235	1,83	41,4	216	1,79	0,08	37,5	0	1,32	1,02	0,30	-4,9	-674	-3,7
	21,81	315	391	166	1,77	26,5	140	1,71	0,15	21,4	-127	0,97	1,81	0,57	-29,5	-544	-4,1
	10,19	377	416	407	1,89	68,3	393	1,87	0,03	66,0	0	1,32	1,02	0,30	-4,5	-1048	-3,4
	18,28	423	536	101	0,69	9,0	-520	1,24	5,25	-86,3	-188	0,79	2,64	1,05	-35,0	852	6,4
	13,09	504	545	323	0,73	42,5	-1061	0,84	3,65	-163,6	-719	0,75	2,82	0,42	-112,4	2709	6,6
05_aire_Rh3	36,78	308	363	226	1,83	39,6	205	1,78	0,09	35,5	0	1,32	1,02	0,30	-4,9	-656	-3,7
	22,77	319	392	177	1,78	28,5	151	1,72	0,14	23,5	0	1,32	1,02	0,30	-5,2	-567	-4,0
	10,26	377	415	399	1,89	67,1	385	1,87	0,03	64,6	0	1,32	1,02	0,30	-4,6	-1032	-3,4
	16,49	423	534	108	0,82	10,3	-540	1,04	5,16	-90,0	-204	0,78	2,67	0,99	-37,5	1929	14,6
	13,73	501	544	316	0,82	41,7	-1019	0,77	3,60	-157,7	-676	0,72	2,76	0,45	-106,2	-3291	-9,3
10_aire_Rh2	14,30	314	357	300	1,86	55,3	283	1,83	0,06	51,8	0	1,32	1,02	0,30	-3,9	-810	-3,6
	47,41	328	396	194	1,80	32,0	168	1,74	0,13	27,2	0	1,32	1,02	0,30	-4,4	-602	-3,9
	9,02	395	430	470	1,90	78,6	457	1,88	0,03	76,4	0	1,32	1,02	0,30	-3,7	-1185	-3,4
	18,48	333	531	40	0,34	-0,8	139	0,22	1,95	14,4	-207	1,46	5,16	1,67	-37,7	100	1,2
	11,51	504	547	281	0,33	36,1	-2315	2,27	8,15	-347,0	0	0,39	1,04	0,89	-5,0	713	1,4

10_aire_Rh3	14,46	312	356	282	1,86	51,8	263	1,82	0,06	48,0	0	1,32	1,02	0,30	-4,0	-773	-3,6
	48,08	327	397	189	1,79	31,2	164	1,73	0,13	26,4	0	1,32	1,02	0,30	-4,4	-593	-4,0
	7,77	397	429	518	1,91	87,1	508	1,90	0,02	85,2	0	1,32	1,02	0,30	-3,6	-1286	-3,3
	18,21	343	535	41	0,20	-0,9	69	0,00	0,55	3,3	-175	1,35	4,59	1,97	-32,4	69	0,6
	12,17	509	547	314	0,36	41,1	-1961	1,77	6,36	-294,6	0	0,40	1,04	0,92	-4,9	874	1,6
15_aire_Rh	29,48	326	386	219	1,82	37,9	194	1,76	0,11	33,1	0	1,32	1,02	0,30	-3,9	-652	-3,8
	36,57	337	414	177	1,78	28,4	148	1,71	0,15	23,1	0	1,32	1,02	0,30	-4,1	-574	-4,1
	10,18	398	436	435	1,89	72,3	422	1,87	0,03	69,9	0	1,32	1,02	0,30	-3,4	-1111	-3,4
	1,92	456	504	401	1,85	60,2	448	1,91	0,11	67,7	0	1,31	1,02	0,32	-3,7	-1084	-3,6
	21,93	506	548	277	0,12	35,0	931	0,61	2,17	131,0	0	0,34	1,02	0,58	-5,4	387	0,4
15_aire_Rh2	25,17	318	375	226	1,82	39,9	203	1,78	0,10	35,4	0	1,32	1,02	0,30	-3,8	-663	-3,8
	41,70	342	412	196	1,79	32,1	170	1,74	0,13	27,3	0	1,32	1,02	0,30	-4,0	-611	-3,9
	9,42	402	440	437	1,89	72,1	422	1,87	0,03	69,6	0	1,32	1,02	0,30	-3,4	-1118	-3,4
	1,26	402	440	437	1,89	72,1	422	1,87	0,03	69,6	0	1,32	1,02	0,30	-3,4	-1118	-3,4
	22,24	458	496	505	1,89	77,4	501	1,89	0,01	76,8	0	1,32	1,02	0,30	-3,4	-1283	-3,4
20_aire_Rh2	42,02	327	387	223	1,82	38,8	199	1,77	0,11	34,2	0	1,32	1,02	0,30	-3,5	-659	-3,8
	19,12	366	409	352	1,87	60,7	331	1,84	0,06	56,9	0	1,32	1,02	0,29	-3,2	-936	-3,5
	19,71	410	450	421	1,89	68,7	405	1,87	0,04	65,9	0	1,32	1,02	0,30	-3,2	-1089	-3,4
	3,03	454	495	466	1,89	71,6	464	1,88	0,00	71,3	0	1,32	1,02	0,30	-3,2	-1201	-3,4
	16,11	483	547	173	0,05	19,1	202	0,01	0,16	23,5	0	0,33	1,02	0,46	-5,9	196	0,1
20_aire_Rh4	43,48	327	395	196	1,80	33,2	168	1,74	0,14	27,9	0	1,32	1,02	0,30	-3,7	-608	-3,9
	26,30	362	426	230	1,82	37,7	207	1,77	0,10	33,5	0	1,32	1,02	0,30	-3,6	-684	-3,8
	6,07	415	445	594	1,92	98,7	585	1,91	0,02	97,1	0	1,32	1,02	0,30	-2,8	-1450	-3,3
	1,72	444	501	322	1,82	48,2	384	1,91	0,18	58,1	0	1,30	1,02	0,34	-3,5	-917	-3,7
	22,46	473	547	149	0,07	15,7	188	0,03	0,25	21,5	-96	0,52	1,66	0,76	-19,8	176	0,2
25_aire_Rh	44,71	329	394	204	1,80	35,0	170	1,73	0,16	28,6	0	1,32	1,02	0,29	-3,4	-633	-4,0
	7,45	372	404	453	1,90	79,4	0	1,37	0,97	-2,9	0	1,33	1,01	0,27	-2,7	-1173	-3,5
	21,01	406	442	488	1,90	81,2	471	1,88	0,03	78,3	0	1,32	1,02	0,30	-2,8	-1219	-3,4
	6,31	432	443	1637	1,97	275,1	0	1,36	0,96	-1,8	0	1,32	1,02	0,30	-1,6	-3662	-3,1
	20,95	450	544	110	0,08	10,3	138	0,01	0,23	14,4	-72	0,52	1,66	0,85	-16,1	136	0,2

Tabla 61 Resultados de comparar las curvas logísticas con las ecuaciones cinéticas más habituales: PUR poliéster en argón, en el intervalo de 200 a 550 °C, equipo STA 1500

PURS_Ar_Rh		Orden reacción					Johnson-Mehl-Avrami				Sestak-Berggren				dif.2 dim		
β	w%	T _i	T _f	Ea	n	Ln A	Ea	n	m	Ln A	Ea	n	m	p	Ln A	Ea	n=1
2 Rh	46	282	334	218	1,83	39,0	198	1,79	0,09	34,9	0	1,32	1,02	0,30	-5,8	-630	-3,7
	11	298	323	488	1,92	95,5	480	1,91	0,02	93,8	0	1,32	1,02	0,30	-5,0	-1196	-3,3
	28	348	393	318	1,86	53,6	301	1,84	0,05	50,5	0	1,32	1,02	0,30	-5,6	-855	-3,5
	2	411	457	377	1,87	58,4	361	1,85	0,04	55,6	0	1,32	1,02	0,30	-5,7	-998	-3,5
	6	313	520	40	0,66	-1,8	-317	1,61	6,87	-59,3	-211	1,22	4,98	0,75	-41,9	287	4,8
5 Rh	12	316	345	432	1,90	81,5	419	1,89	0,03	79,1	0	1,32	1,02	0,30	-4,3	-1084	-3,4
	43	300	366	182	1,79	30,7	156	1,73	0,13	25,7	0	1,32	1,02	0,30	-5,1	-568	-4,0
	7	335	349	953	1,95	182,8	0	1,36	0,96	-3,7	0	1,32	1,02	0,29	-3,6	-2199	-3,2
	28	368	410	362	1,88	60,9	344	1,85	0,05	57,7	0	1,32	1,02	0,30	-4,6	-954	-3,5
	3	416	491	228	1,76	32,2	274	1,85	0,19	39,8	0	1,29	1,02	0,36	-5,2	-722	-4,0
5 Rh2	1	295	307	916	1,95	188,4	916	1,95	0,00	188,2	0	1,32	1,02	0,30	-3,5	-2096	-3,2
	46	300	357	211	1,82	36,9	188	1,77	0,10	32,5	0	1,32	1,02	0,30	-4,9	-624	-3,8
	10	330	350	649	1,93	123,3	642	1,93	0,01	121,9	0	1,32	1,02	0,30	-3,9	-1545	-3,2
	29	365	407	353	1,87	59,6	336	1,85	0,05	56,5	0	1,32	1,02	0,30	-4,6	-935	-3,5
	5	392	492	156	1,64	20,4	236	1,81	0,48	33,7	-280	0,60	2,82	0,92	-52,1	-611	-4,6
10 Rh	16	296	357	196	1,81	34,9	172	1,75	0,12	29,9	0	1,32	1,02	0,30	-4,3	-595	-3,9
	46	332	385	255	1,84	44,1	231	1,79	0,09	39,6	0	1,32	1,02	0,30	-4,2	-725	-3,7
	2	385	402	924	1,95	163,4	0	1,36	0,96	-3,2	0	1,32	1,02	0,30	-3,0	-2142	-3,2
	24	389	428	416	1,89	69,4	399	1,87	0,04	66,4	0	1,32	1,02	0,30	-3,9	-1076	-3,4
	4	430	497	267	1,79	38,9	327	1,89	0,22	48,7	0	1,30	1,02	0,35	-4,4	-802	-3,8
10 Rh 2	22	300	342	288	1,86	54,2	271	1,83	0,06	50,9	0	1,32	1,02	0,30	-3,9	-779	-3,6
	18	330	364	392	1,89	72,2	379	1,87	0,03	69,8	0	1,32	1,02	0,30	-3,7	-1002	-3,4
	32	332	410	174	1,78	27,8	146	1,71	0,15	22,6	0	1,32	1,02	0,30	-4,5	-567	-4,1
	18	387	421	473	1,90	80,1	461	1,89	0,02	78,1	0	1,32	1,02	0,30	-3,7	-1189	0,0
	3	428	502	234	1,73	33,3	363	1,95	0,52	54,3	0	1,27	1,03	0,41	-4,5	-758	-4,0
15 Rh	16	301	360	207	1,81	37,1	181	1,76	0,12	32,0	0	1,32	1,02	0,30	-3,8	-618	-3,8
	41	343	386	318	1,86	56,2	290	1,82	0,09	50,9	0	1,32	1,02	0,29	-3,5	-865	-3,6
	30	386	436	315	1,86	51,5	288	1,81	0,08	46,7	0	1,32	1,02	0,29	-3,7	-870	-3,6
	3	411	435	709	1,93	119,5	0	1,36	0,96	-3,1	0	1,32	1,02	0,30	-3,0	-1699	-3,3
	3	450	504	348	1,83	51,8	418	1,92	0,19	62,9	0	1,30	1,02	0,34	-3,8	-982	-3,7

15 Rh	2	299	324	484	1,91	96,4	475	1,90	0,02	94,5	0	1,32	1,02	0,30	-3,0	-1187	-3,3
	53	324	394	186	1,79	31,1	159	1,73	0,14	26,1	0	1,32	1,02	0,30	-4,0	-585	-4,0
	7	351	380	484	1,91	88,0	470	1,89	0,03	85,3	0	1,32	1,02	0,29	-3,1	-1208	-3,4
	27	391	434	370	1,87	61,3	354	1,85	0,04	58,5	0	1,32	1,02	0,30	-3,5	-975	-3,5
	4	435	511	227	1,66	32,2	520	2,14	1,21	79,1	-518	0,33	3,26	0,91	-87,1	-791	-4,2
20 Rh 1	4	304	340	335	1,88	64,5	301	1,83	0,10	57,5	0	1,33	1,01	0,28	-3,1	-900	-3,6
	55	329	398	193	1,79	32,5	162	1,72	0,16	26,6	0	1,32	1,02	0,29	-3,7	-605	-4,0
	2	362	378	970	1,95	179,2	0	1,36	0,96	-2,3	0	1,32	1,02	0,30	-2,2	-2221	-3,2
	29	400	441	404	1,88	66,6	375	1,85	0,07	61,7	0	1,32	1,02	0,29	-3,2	-1063	-3,5
	4	384	522	87	1,04	9,0	-88	0,98	1,76	-19,1	-153	0,80	2,62	1,08	-29,0	-2401	-24,9
20 Rh 2	12	304	360	217	1,82	39,6	196	1,78	0,09	35,4	0	1,32	1,02	0,30	-3,5	-637	-3,8
	33	341	387	299	1,86	53,1	279	1,82	0,07	49,2	0	1,32	1,02	0,30	-3,3	-819	-3,6
	23	365	425	250	1,83	41,3	227	1,79	0,09	37,2	0	1,32	1,02	0,30	-3,5	-724	-3,7
	19	405	441	462	1,90	76,7	446	1,88	0,03	73,8	0	1,32	1,02	0,30	-3,0	-1176	-3,4
	6	433	517	192	1,52	26,5	365	1,79	0,83	54,0	-372	0,55	2,87	0,81	-63,2	-805	-4,8
25 Rh	26	319	382	202	1,81	35,4	175	1,75	0,13	30,2	0	1,32	1,02	0,30	-3,4	-616	-3,9
	7	359	384	577	1,92	105,1	0	1,37	0,96	-2,6	0	1,32	1,02	0,28	-2,4	-1424	-3,3
	33	362	421	251	1,83	41,9	226	1,78	0,09	37,5	0	1,32	1,02	0,30	-3,3	-726	-3,7
	23	405	447	402	1,88	66,1	384	1,86	0,04	63,0	0	1,32	1,02	0,30	-2,9	-1050	-3,5
	4	454	517	289	1,70	42,1	702	2,28	1,35	107,5	0	1,23	1,04	0,49	-3,3	-921	-3,9
25 Rh 2	5	311	345	358	1,88	68,7	343	1,86	0,04	65,8	0	1,32	1,02	0,30	-2,7	-926	-3,4
	57	333	406	185	1,79	31,0	158	1,72	0,14	25,8	0	1,32	1,02	0,30	-3,5	-589	-4,0
	3	365	384	774	1,94	141,5	0	1,36	0,96	-2,3	0	1,32	1,02	0,29	-2,2	-1824	-3,2
	28	406	444	440	1,89	72,9	421	1,87	0,04	69,6	0	1,32	1,02	0,29	-2,8	-1134	-3,4
	2	454	512	323	1,77	47,8	555	2,09	0,68	84,6	0	1,27	1,03	0,41	-3,2	-957	-3,8

Tabla 62 Resultados de comparar las curvas logísticas con las ecuaciones cinéticas más habituales: PUR poliéter en aire, en el intervalo de 200 a 550 °C, equipo STA 1500

PURS_aire_Rh				Orden reacción			Johnson-Mehl-Avrami				Sestak-Berggren					dif.2 dim		
β	w%	T _i	T _f	Ea	n	Ln A	Ea	n	m	Ln A	Ea	n	m	p	Ln A	Ea	n=1	
0,5 Rh	14	238	308	134	1,76	21,7	116	1,70	0,12	17,8	315	2,38	1,28	0,25	61,4	-407	-3,7	
	16	274	295	520	1,92	105,8	515	1,92	0,01	104,6	0	1,32	1,02	0,30	-6,3	-1254	-3,3	
	5	326	337	1214	1,96	235,7	1215	1,96	0,00	236,0	0	1,32	1,02	0,30	-5,6	-2727	-3,1	
	23	325	418	142	1,74	18,5	115	1,66	0,18	13,4	-164	0,83	2,20	0,72	-38,0	-507	-4,4	
	43	424	493	251	1,78	33,5	300	1,87	0,19	41,6	-609	0,14	3,49	1,06	-107,2	-766	-3,9	
1 Rh 1	23	283	306	484	1,92	96,7	476	1,91	0,02	95,0	0	1,32	1,02	0,30	-5,7	-1180	-3,3	
	14	261	336	138	1,76	22,0	111	1,68	0,19	16,2	0	1,32	0,99	0,23	-6,9	-457	-4,1	
	28	360	427	219	1,81	32,6	194	1,76	0,11	28,0	0	1,32	1,02	0,30	-6,7	-664	-3,9	
	27	456	498	459	1,88	67,1	471	1,90	0,02	69,0	0	1,32	1,02	0,31	-6,3	-1182	-3,4	
	8	465	533	234	1,31	28,9	-972	0,24	4,60	-157,2	-451	0,61	2,74	0,66	-76,5	-1243	-5,6	
1 Rh2	16	254	331	130	1,75	20,5	102	1,66	0,20	14,5	0	1,32	0,97	0,20	-7,0	-430	-4,0	
	21	283	307	469	1,91	93,4	460	1,90	0,02	91,4	0	1,32	1,02	0,30	-5,7	-1152	-3,3	
	24	351	417	218	1,81	32,9	194	1,76	0,11	28,5	0	1,32	1,02	0,30	-6,7	-655	-3,8	
	36	438	503	281	1,78	38,5	386	1,95	0,36	55,5	0	1,29	1,03	0,37	-6,7	-843	-3,8	
	2	485	542	240	0,87	28,7	-850	0,77	3,90	-135,5	-494	0,72	2,73	0,56	-81,5	-3635	-14	
2 Rh1	33	284	318	337	1,88	65,0	325	1,86	0,03	62,5	0	1,32	1,02	0,30	-5,4	-873	-3,4	
	19	308	460	78	1,52	7,0	81	1,52	0,03	7,6	-175	0,67	3,17	0,98	-38,2	-449	-6,2	
	14	374	429	276	1,84	43,2	255	1,80	0,07	39,5	0	1,32	1,02	0,30	-5,9	-779	-3,7	
	17	491	522	686	1,89	100,4	857	2,03	0,24	126,8	0	1,31	1,02	0,34	-5,3	-1684	-3,3	
	18	478	538	251	1,15	31,7	-914	0,48	4,05	-145,8	-496	0,64	2,71	0,59	-81,9	-1731	-6,9	
2 Rh 2	33	284	318	337	1,88	65,0	325	1,86	0,03	62,5	0	1,32	1,02	0,30	-5,4	-873	-3,4	
	21	277	333	200	1,82	35,5	179	1,77	0,10	31,3	0	1,32	1,02	0,30	-5,8	-592	-3,8	
	18	300	319	619	1,93	122,8	615	1,93	0,01	122,0	0	1,32	1,02	0,30	-4,8	-1468	-3,2	
	26	364	434	210	1,80	31,4	186	1,75	0,11	27,0	26	1,38	0,89	0,26	-1,5	-647	-3,9	
	23	475	525	380	1,70	52,9	1204	2,62	2,03	180,9	-1096	0,05	3,82	0,88	-175,7	-1152	-3,8	
2 Rh 3	12	449	539	134	0,72	13,2	-690	1,11	5,24	-112,2	-269	0,78	2,72	0,86	-47,7	1443	8,4	
	15	293	330	312	1,87	59,5	298	1,85	0,04	56,7	0	1,32	1,02	0,30	-4,5	-824	-3,5	
	24	314	337	542	1,92	104,6	536	1,92	0,01	103,5	0	1,32	1,02	0,30	-4,0	-1309	-3,3	
	21	332	473	90	1,52	9,7	112	1,57	0,22	13,5	-143	0,81	2,59	0,91	-30,8	-501	-6,1	
	11	397	432	469	1,90	77,4	460	1,89	0,02	75,9	0	1,32	1,02	0,30	-4,5	-1182	-3,4	
2 Rh 3	27	495	542	305	0,98	40,4	-991	0,65	3,65	-154,4	-620	0,68	2,70	0,49	-98,4	-3126	-9,6	

5 Rh 2	7	291	322	373	1,89	73,0	361	1,88	0,03	70,5	0	1,32	1,02	0,30	-4,4	-953	-3,4
	31	311	339	444	1,91	84,9	433	1,89	0,02	82,8	0	1,32	1,02	0,30	-4,3	-1106	-3,4
	23	300	491	51	1,15	2,2	-102	0,96	2,48	-24,4	-198	0,75	4,16	0,68	-40,7	-871	-14,9
	12	394	440	354	1,87	56,8	337	1,84	0,05	53,8	0	1,32	1,02	0,30	-4,7	-944	-3,5
	21	504	542	386	0,93	52,4	-1165	0,68	3,45	-179,7	-796	0,68	2,71	0,42	-124,3	-4199	-10,1
10 Rh 1	14	305	339	365	1,89	70,0	350	1,87	0,04	66,9	0	1,32	1,02	0,29	-3,7	-943	-3,4
	29	323	353	430	1,90	80,9	419	1,89	0,02	78,7	0	1,32	1,02	0,30	-3,6	-1080	-3,4
	18	316	466	81	1,51	9,1	92	1,54	0,13	11,1	-156	0,75	2,89	0,95	-32,9	-471	-6,3
	10	398	448	328	1,86	52,4	310	1,83	0,05	49,2	0	1,32	1,02	0,30	-4,1	-893	-3,6
	29	504	547	276	0,27	35,1	0	0,50	0,89	-5,5	0	0,37	1,03	0,82	-5,2	583	1,0
10 Rh 2	14	297	366	173	1,79	29,8	147	1,72	0,14	24,7	0	1,32	1,02	0,30	-4,4	-550	-4,0
	34	321	352	420	1,90	79,0	403	1,88	0,04	75,7	0	1,32	1,02	0,29	-3,6	-1063	-3,4
	26	390	462	223	1,80	33,6	203	1,76	0,08	30,3	0	1,32	1,02	0,31	-4,5	-685	-3,9
	1	487	517	686	1,91	102,6	0	1,36	0,96	-3,8	0	1,32	1,02	0,31	-3,6	-1688	-3,3
	25	522	548	445	0,13	59,6	0	0,43	0,92	-5,7	0	0,34	1,02	0,56	-5,4	632	0,4
15 Rh_2	35	323	366	294	1,86	53,5	273	1,83	0,07	49,5	0	1,32	1,02	0,29	-3,6	-800	-3,6
	9	347	364	805	1,94	151,2	0	1,36	0,96	-2,8	0	1,32	1,02	0,29	-2,6	-1885	-3,2
	19	388	468	198	1,78	29,7	175	1,73	0,11	25,6	0	1,32	1,02	0,31	-4,2	-628	-4,0
	8	441	462	893	1,94	145,3	0	1,36	0,96	-3,0	0	1,32	1,02	0,30	-2,8	-2077	-3,2
	29	444	550	47	0,87	-0,1	-17	1,47	1,27	-7,9	0	1,88	0,90	0,89	-5,9	136	1,8
15 Rh 3	32	320	359	328	1,87	60,7	308	1,84	0,06	56,8	0	1,32	1,02	0,29	-3,4	-871	-3,5
	19	340	365	548	1,92	102,3	0	1,36	0,96	-3,1	0	1,32	1,02	0,30	-3,0	-1336	-3,3
	11	329	474	92	1,63	11,4	55	1,52	0,38	4,8	-108	0,94	2,21	0,74	-23,6	-444	-5,5
	11	405	458	320	1,85	50,8	297	1,82	0,07	46,8	0	1,32	1,02	0,30	-3,7	-881	-3,6
	27	526	550	201	1,55	23,5	0	1,47	1,00	-4,5	0	1,40	1,00	0,11	-4,5	0	-0,8
20 Rh 1	39	321	375	245	1,83	43,8	220	1,79	0,10	39,0	0	1,32	1,02	0,30	-3,4	-704	-3,7
	11	346	371	581	1,92	107,9	0	1,36	0,96	-2,8	0	1,32	1,02	0,30	-2,6	-1404	-3,3
	5	378	412	455	1,90	78,7	442	1,88	0,03	76,4	0	1,32	1,02	0,30	-3,0	-1149	-3,4
	16	409	465	304	1,85	47,8	281	1,81	0,07	43,9	0	1,32	1,02	0,30	-3,5	-850	-3,6
	30	531	550	123	1,19	11,4	0	1,48	1,00	-4,7	0	1,41	1,00	0,09	-4,7	0	-0,8

$^{20}\text{Rh } 2$	31 320 372	251 1,84	45,2 229 1,80 0,09 40,9	0 1,32 1,02 0,30 -3,4 -713 -3,7
	13 345 371	530 1,92	98,2 521 1,91 0,02 96,4	0 1,32 1,02 0,30 -2,7 -1298 -3,3
	7 375 388	1160 1,96 211,0	0 1,36 0,96 -2,2	0 1,32 1,02 0,30 -2,0 -2632 -3,1
	19 403 465	270 1,83	42,1 246 1,79 0,08 38,1	0 1,32 1,02 0,30 -3,6 -775 -3,7
	18 408 550	56 1,24	2,5 -10 1,40 1,12 -6,6	-27 1,25 1,44 0,40 -8,9 443 6,6
$^{25}\text{Rh } 1$	19 321 368	278 1,85	50,9 253 1,81 0,09 46,1	0 1,32 1,02 0,29 -3,1 -773 -3,6
	31 343 377	415 1,89	75,9 397 1,87 0,04 72,6	0 1,32 1,02 0,30 -2,7 -1057 -3,4
	11 338 457	115 1,65	16,3 107 1,63 0,06 15,0	-154 0,82 2,39 0,83 -31,2 -489 -5,0
	12 411 462	337 1,86	53,8 321 1,83 0,05 51,0	0 1,32 1,02 0,30 -3,1 -912 -3,5
	27 492 547	203 0,04	23,8 237 0,02 0,16 28,8	0 0,33 1,02 0,45 -5,7 224 0,1
$^{25}\text{Rh } 2$	12 319 361	304 1,86	56,5 285 1,83 0,06 52,8	0 1,32 1,02 0,30 -3,0 -819 -3,5
	33 342 380	368 1,88	66,7 349 1,86 0,05 63,2	0 1,32 1,02 0,29 -2,9 -961 -3,5
	8 311 429	106 1,66	15,5 78 1,58 0,25 10,4	-153 0,79 2,49 0,82 -32,3 -449 -5,0
	26 413 482	250 1,80	38,1 250 1,80 0,00 38,0	0 1,31 1,02 0,32 -3,5 -753 -3,8
	21 524 549	473 0,03	63,5 600 0,07 0,25 82,1	0 0,33 1,02 0,37 -5,5 510 0,1

Tabla 63 Resultados de comparar las curvas logísticas con las ecuaciones cinéticas más habituales: PUR poliéter en Argón, en el intervalo de 200 a 550 °C, equipo STA 1500

PURS_aire_Rh		Orden reacción Johnson-Mehl-Avrami										Sestak-Berggren					dif.2 dim	
β	w%	T _i	T _f	Ea	n	Ln A	Ea	n	m	Ln A	Ea	n	m	p	Ln A	Ea	n=1	
2 Rh	14,6	261	286	415	1,91	86,0	404	1,89	0,02	83,8	01,32	1,02	0,30	-5,1	-1031	-3,3		
	8,7	280	289	1220	1,97	258,9	0	1,36	0,96	-4,2	01,32	1,02	0,30	-4,1	-2738	-3,1		
	33,4	279	324	245	1,85	45,6	228	1,81	0,07	42,0	01,32	1,02	0,30	-5,7	-684	-3,6		
	30,8	345	391	308	1,86	52,0	290	1,83	0,06	48,7	01,32	1,02	0,30	-5,7	-835	-3,6		
	4,3	380	481	150	1,67	18,9	180	1,74	0,19	24,0	-249	0,64	2,70	0,90	-48,6	-576	-4,6	
2 Rh 2	21,2	276	309	337	1,89	66,2	323	1,86	0,04	63,2	01,32	1,02	0,30	-5,3	-876	-3,5		
	9,3	295	310	765	1,95	155,2	760	1,94	0,01	154,1	01,32	1,02	0,30	-4,6	-1773	-3,2		
	19,9	306	337	403	1,90	76,1	395	1,89	0,02	74,5	01,32	1,02	0,30	-5,3	-1015	-3,4		
	22,1	306	451	84	1,62	8,4	47	1,50	0,42	1,6	-174	0,66	3,06	0,97	-38,3	-409	-5,5	
	17,8	370	414	348	1,87	57,2	331	1,85	0,05	54,1	01,32	1,02	0,30	-5,6	-926	-3,5		
5 Rh	9,6	283	324	278	1,86	53,1	261	1,83	0,06	49,7	01,32	1,02	0,30	-4,6	-753	-3,6		
	41,0	309	351	300	1,87	55,0	283	1,84	0,06	51,6	01,32	1,02	0,30	-4,6	-808	-3,5		
	4,3	344	365	655	1,93	121,4	647	1,92	0,01	119,9	01,32	1,02	0,30	-4,0	-1560	-3,2		
	20,9	364	459	154	1,71	21,3	154	1,71	0,00	21,4	-240	0,66	2,61	0,87	-47,2	-560	-4,4	
	17,7	394	432	432	1,89	71,0	418	1,87	0,03	68,5	01,32	1,02	0,30	-4,5	-1106	-3,4		
10 Rh	2,8	287	315	412	1,90	82,7	399	1,89	0,03	80,0	01,32	1,02	0,29	-3,5	-1036	-3,4		
	45,3	306	361	223	1,83	39,9	201	1,78	0,10	35,4	01,32	1,02	0,30	-4,2	-651	-3,8		
	10,5	349	373	597	1,92	109,8	585	1,91	0,02	107,4	01,32	1,02	0,29	-3,4	-1446	-3,3		
	19,0	402	441	437	1,89	71,6	418	1,87	0,04	68,5	01,32	1,02	0,29	-3,8	-1123	-3,4		
	17,4	383	465	190	1,75	28,0	196	1,76	0,03	28,9	01,30	1,02	0,34	-4,6	-631	-4,1		
10 Rh 2	13,0	298	343	264	1,85	49,3	246	1,82	0,07	45,6	01,32	1,02	0,30	-4,0	-729	-3,6		
	28,1	323	359	351	1,88	64,8	336	1,86	0,04	61,8	01,32	1,02	0,30	-3,8	-918	-3,5		
	12,0	353	374	678	1,93	124,9	672	1,93	0,01	123,8	01,32	1,02	0,30	-3,2	-1611	-3,2		
	19,5	343	475	101	1,56	12,3	125	1,62	0,22	16,5	-150	0,81	2,51	0,90	-30,9	-510	-5,7	
	21,3	399	444	371	1,87	60,1	354	1,85	0,04	57,2	01,32	1,02	0,30	-4,0	-981	-3,5		
10 Rh 3	20,9	300	340	302	1,87	57,2	284	1,84	0,06	53,6	01,32	1,02	0,29	-3,8	-810	-3,5		
	14,6	324	347	552	1,92	105,7	544	1,91	0,01	104,2	01,32	1,02	0,30	-3,3	-1335	-3,3		
	20,9	338	383	302	1,86	53,3	285	1,83	0,05	50,0	01,32	1,02	0,30	-4,0	-819	-3,6		
	23,6	399	445	356	1,87	57,4	337	1,84	0,05	54,3	01,32	1,02	0,30	-4,0	-951	-3,5		
	11,7	349	537	76	1,56	7,1	37	1,45	0,48	0,6	-80	1,03	2,07	0,71	-18,5	-460	-6,6	

β	w%	T _i	T _f	Ea	n	Ln A	Ea	n	m	Ln A	Ea	n	m	p	Ln A	Ea	n=1
15 Rh	15,6	302	347	268	1,85	50,1	244	1,81	0,09	45,3	0	1,32	1,02	0,29	-3,6	-745	-3,6
	10,8	327	353	497	1,91	94,2	0	1,37	0,96	-3,2	0	1,32	1,02	0,29	-3,1	-1240	-3,4
	31,4	345	394	286	1,85	49,7	264	1,81	0,08	45,5	0	1,32	1,02	0,30	-3,7	-793	-3,6
	27,3	411	455	389	1,88	62,5	365	1,84	0,06	58,4	0	1,32	1,02	0,29	-3,6	-1028	-3,5
	8,0	430	513	195	1,57	26,9	480	2,03	1,36	72,6	-375	0,54	2,88	0,83	-64,3	-777	-4,6
15 Rh 2	3,6	295	329	355	1,89	69,5	341	1,87	0,04	66,7	0	1,32	1,02	0,30	-3,3	-916	-3,4
	40,7	320	375	232	1,83	41,1	210	1,78	0,09	36,7	0	1,32	1,02	0,30	-3,8	-675	-3,7
	12,9	364	390	570	1,92	102,3	557	1,91	0,02	99,8	0	1,32	1,02	0,29	-3,0	-1394	-3,3
	31,7	407	457	339	1,86	54,1	320	1,83	0,05	50,8	0	1,32	1,02	0,30	-3,7	-921	-3,6
	3,4	449	516	265	1,68	37,9	673	2,27	1,44	102,6	0	1,22	1,04	0,51	-3,9	-881	-4,1
20 Rh	13,2	305	348	282	1,86	53,1	263	1,82	0,06	49,3	0	1,32	1,02	0,30	-3,2	-769	-3,6
	14,8	328	357	469	1,91	88,7	449	1,88	0,04	84,8	0	1,32	1,02	0,29	-2,8	-1176	-3,4
	26,4	348	395	302	1,86	52,8	277	1,82	0,08	48,1	0	1,32	1,02	0,29	-3,3	-830	-3,6
	23,6	416	460	392	1,87	62,8	379	1,86	0,03	60,7	0	1,32	1,02	0,30	-3,2	-1030	-3,5
	16,6	357	499	78	1,02	7,9	-80	0,98	1,76	-18,2	-146	0,81	2,70	1,08	-28,6	-2538	-29,0
20 Rh 2	11,7	305	354	251	1,84	46,5	231	1,80	0,08	42,5	0	1,32	1,02	0,30	-3,3	-706	-3,7
	39,7	332	382	267	1,84	47,4	246	1,81	0,08	43,4	0	1,32	1,02	0,30	-3,4	-749	-3,6
	7,2	369	393	628	1,93	112,7	618	1,92	0,01	111,0	0	1,32	1,02	0,30	-2,6	-1510	-3,3
	26,9	410	458	357	1,87	57,2	337	1,84	0,05	53,8	0	1,32	1,02	0,30	-3,3	-960	-3,5
	9,4	400	496	166	1,64	23,3	271	1,86	0,60	40,8	-311	0,55	2,89	0,92	-55,3	-637	-4,6
25 Rh	9,4	306	342	338	1,88	65,1	318	1,85	0,06	61,1	0	1,32	1,02	0,29	-2,8	-888	-3,5
	20,9	331	370	334	1,87	61,4	310	1,84	0,07	56,7	0	1,32	1,02	0,29	-2,9	-895	-3,5
	23,2	366	406	375	1,88	65,4	351	1,85	0,06	60,9	0	1,32	1,02	0,29	-2,9	-988	-3,5
	24,3	423	468	400	1,88	63,7	379	1,85	0,05	60,2	0	1,32	1,02	0,30	-3,0	-1052	-3,5
	17,5	368	520	74	0,96	7,0	-31	0,97	1,23	-9,8	-137	0,83	2,69	1,14	-26,4	2137	24,6
25 Rh 2	7,8	304	336	378	1,89	73,7	361	1,87	0,04	70,3	0	1,32	1,02	0,29	-2,7	-971	-3,4
	19,3	326	360	380	1,89	71,3	359	1,86	0,05	67,2	0	1,32	1,02	0,29	-2,7	-987	-3,5
	26,4	356	403	307	1,86	53,4	288	1,83	0,06	49,9	0	1,32	1,02	0,30	-3,1	-837	-3,6
	18,6	354	496	76	1,00	7,9	-106	0,97	2,07	-22,3	-146	0,81	2,74	1,08	-28,6	-2585	-29,9
	21,8	422	466	402	1,87	64,3	395	1,87	0,02	63,1	0	1,32	1,02	0,30	-3,0	-1059	-3,5

Contenido

1	Introducción	3
1.1	Historia.....	3
1.1.1.	Aplicaciones	5
1.1.2.	Clasificación.....	6
1.2	Síntesis de poliuretanos.	8
1.2.1	<i>Polioles</i>	10
1.2.2	<i>Isocianatos</i>	12
1.2.3	<i>Otros productos</i>	16
1.3	Mecanismos de despolimerización de los poliuretanos.	19
1.3.1	<i>Estabilidad térmica</i>	19
1.3.2	<i>Termooxidación</i>	24
2	Modelos cinéticos de degradación	27
2.1	Revisión de métodos de análisis de datos en la bibliografía.....	27
2.2	Métodos habituales de trabajo en cinética química.	29
2.2.1	Reacciones consecutivas.	31
2.3	Métodos no isotermos (dinámicos).....	37
2.3.1	<i>Métodos basados en una única curva, diferenciales</i>	37
2.3.2	<i>Métodos basados en una curva: integrales</i>	39
2.3.3	<i>Métodos basados en varias velocidades de calentamiento</i>	43
2.3.4	<i>Aplicación al análisis termogravimétrico</i>	51
3	Objetivos y plan de trabajo.....	57

4	Método Experimental.....	59
4.1	Poliuretanos	59
4.2	Termobalanzas.....	60
4.3	Preparación de las muestras.....	64
5	Resultados y discusión.....	67
5.1	Ensayos preliminares.....	67
5.1.1	Análisis de una curva TG dinámica.....	67
5.1.2	<i>Demora en la realización del ensayo.</i>	70
5.1.3	<i>Influencia del crisol.</i>	71
5.1.4	<i>Influencia de la velocidad de calentamiento.</i>	72
5.1.5	<i>Reproducibilidad.</i>	75
5.1.6	<i>Influencia de la masa inicial (tamaño de la muestra).</i>	75
5.1.7	El problema de las burbujas.....	77
5.1.8	Ensayos Isotermos.	79
5.2	Métodos isoconversionales.....	87
5.2.2	<i>Ensayos en argón.</i>	97
5.3	Nota respecto a la ecuación de Arrhenius	103
5.3.1	<i>Aplicada en los métodos isoconversionales.</i>	103
5.3.2	<i>Aplicada en reacciones consecutivas.</i>	104
5.4	Ajuste por el método de Runge-Kutta.	108
5.4.1	<i>Ensayos en el equipo TA 2950.</i>	110
5.4.2	Ensayos en el equipo STA 1500.....	114

5.4.3	Ensayos en argón	118
5.5	Relación entre las ecuaciones logísticas y las variables experimentales .	122
5.5.1	<i>Influencia de la variación de la masa inicial del ensayo.</i>	123
5.5.2	Efecto de la demora en la realización del ensayo.	131
5.5.3	<i>Efecto del crisol</i>	134
5.5.4	<i>Influencia de la velocidad de calentamiento, equipo TA2950.</i>	137
5.5.5	<i>Ensayos en Argón</i>	142
5.5.6	Posible relación entre las curvas logísticas y parámetros cinéticos ...	146
5.6	Ensayos isoterms.....	147
6	Conclusiones	151
7	Propuestas para futuras investigaciones	155
8	Bibliografía:	157
9	Ensayos realizados	165
10	Resultados del análisis numérico.....	169
10.1	Ensayos isoterms	170
10.2	Ensayos Isoconversionales	171
10.2.1	<i>Series en el equipo TA 2950</i>	171
10.2.2	<i>Serie Rheometric STA 1500</i>	173
10.2.3	<i>Series en Argón, equipo STA 1500.</i>	175
10.3	Ecuaciones logísticas.....	177
10.3.1	<i>Series en el equipo TA2950 Instruments</i>	177
10.3.2	<i>Serie en el equipo STA 1500 en argón.</i>	189

10.4	Runge-Kutta:	191
10.5	Resultados de comparar las curvas obtenidas mediante el suavizados con ecuaciones logísticas con algunas de las ecuaciones cinéticas más habituales.....	195